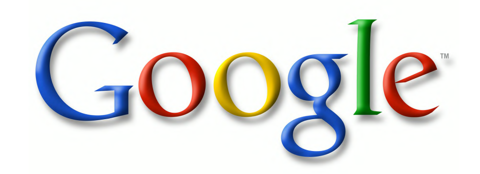
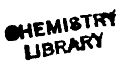
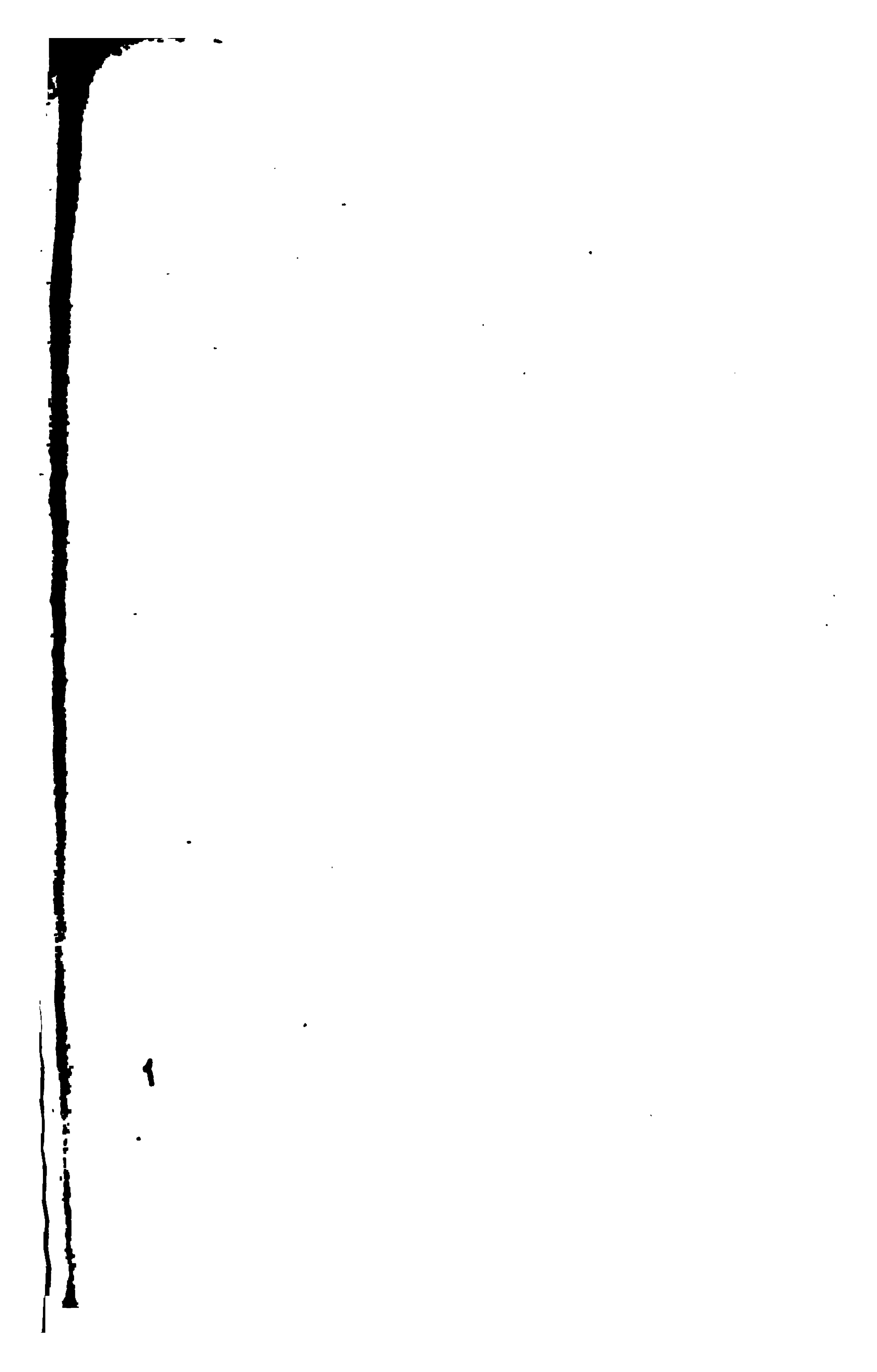



CHEMISTRY
LIBRARY



ZEITSCHRIFT

FÜR

CHEMIE,

Archiv

für

das gesammte Gebiet der Wissenschaft.

Unter Mitwirkung

von

F. Beilstein und **Rud. Fittig**

herausgegeben von

H. Hübner.

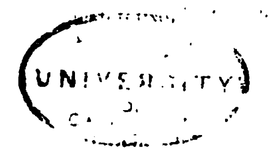
Achter Jahrgang. Neue Folge. Band I.



Göttingen,

Verlag der Dieterich'schen Buchhandlung.

1865.



Ueber Amidozimmtsäure und Carbostyryl.

Von *F. Beilstein.*

Durch Behandeln der *Nitrozimmtsäure* mit weingeistigem Schwefelammonium hatte Kopp zuerst eine organische Base neben einem gelben Harz erhalten. Chiozza fand indessen, dass *wässriges* Schwefelammonium in andrer Weise auf Nitrozimmtsäure einwirke, indem hierbei unter Abscheidung von Schwefel ein gelbes Harz und indifferentes *Carbostyryl* gebildet wird. Die Formel dieses letzteren Körpers liess aber auf eine abnorme Reduktion der Nitrozimmtsäure schliessen:

$$\underset{\text{Nitrozimmtsäure}}{C_9H_7(NO_2)O_2} \qquad \underset{\text{Carbostyryl}}{C_9H_7NO}$$

Es findet hier also nicht wie sonst allgemein die einfache Vertretung von NO^2 durch NH^2 statt. Chiozza vermuthete jedoch, dass das Carbostyryl erst ein weiteres Zersetzungsprodukt eines Körpers $C_9H_9NO_2$ *(Amidozimmtsäure)* sei. Die Reaktion wäre dann normal:

$$C_9H_7(NO_2)O_2 + 3H_2S = \underset{\text{Amidozimmtsäure}}{C_9H_7(NH_2)O_2} + 2H_2O + S_3$$

$$C_9H_7(NH_2)O_2 - H_2O = \underset{\text{Carbostyryl.}}{C_9H_7NO}$$

Das *Carbostyryl* erscheint besonders interessant, da es seiner Zusammensetzung nach in eine einfache Beziehung gebracht werden kann, zum *Cumarin:*

$$C_9H_7NO + H_2O = C_9H_6O_2 + NH_3.$$

Es müsste sich also durch salpetrige Säure z. B. in ähnlicher Weise spalten wie Anilin und Acetamid oder überhaupt amidartige Körper.

Als ich behufs der Darstellung des Carbostyryls Nitrozimmtsäure nach Chiozza's Vorschrift mit Schwefelammonium behandelte, erhielt ich in der That eine kleine Menge Carbostyryl

Aber merkwürdigerweise gelang mir die Darstellung dieses Körpers nie wieder, trotz der zahlreichsten Wiederholungen und Abänderungen des Versuchs. Ich erhielt wohl von dem harzigen Körper, aber aus der wässrigen Lösung gelang es mir erst nach oft wiederholtem Abdampfen, Behandeln des Rückstandes mit Säuren und namentlich Alkalien endlich eine sehr geringe Menge Carbostyryl abzuscheiden. Ich veranlasste deshalb Herrn Dr. Ph. Kühner aus Frankfurt a. M. das Verhalten der Nitrozimmtsäure gegen Zinn und Salzsäure zu untersuchen und diese Versuche führten erst zur Lösung des Räthsels.

Nitrozimmtsäure wird durch Zinn und Salzsäure leicht angegriffen. Aus der vorsichtig eingedampften Lösung scheiden sich dicke Krystalle aus, eines Doppelsalzes von *salzsaurer Amidozimmtsäure* mit Zinnchlorür. Mit Schwefelwasserstoff zerlegt, war es uns leicht reine salzsaure Amidozimmtsäure daraus abzuscheiden. Durch Behandeln dieser Verbindung mit Silberoxyd, Entfernen des gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff kann man die freie Amidozimmtsäure isoliren. Sie ist aber eine sehr unbeständige Substanz, und wird namentlich durch Alkalien leicht zersetzt. Man beobachtet dabei stets die Abscheidung eines gelben Harzes. Erwärmt man trockne salzsaure Amidozimmtsäure mit nicht zu viel concentrirter Schwefelsäure, so entweicht Salzsäure und die Masse gesteht beim Erkalten zu einem Krystallbrei von *schwefelsaurer Amidozimmtsäure*, die durch Umkrystallisiren aus schwefelsäurehaltigem Wasser leicht in schönen, glänzenden Krystallen gewonnen werden kann. Sie wird der Ausgangspunkt der übrigen Salze der Amidozimmtsäure.

Es wurde eben erwähnt, dass die Lösungen der freien Amidozimmtsäure sich leicht unter Abscheidung eines gelben Harzes zersetzen. Dieses Harz scheint in einer einfachen Beziehung zur Amidozimmtsäure zu stehen. Es ist wahrscheinlich $= 2\mathrm{C_9H_9NO_2} - \mathrm{H_2O}$ und ein dem von Harbordt[1]) aus Amidobenzoesäure erhaltenen Körper analoge Verbindung. Unterwirft man das Harz der trockenen Destillation so sublimirt eine ansehnliche Menge *Carbostyryl.*

$$\mathrm{C_{18}H_{16}N_2O_3} = 2\,\mathrm{C_9H_7NO_2} + \mathrm{H_2O}.$$

1) Jahresbericht für Chemie u. s. w. für 1862, 261.

Hieraus ergiebt sich, dass die Nitrozimmtsäure nicht anders reducirt wird, als alle übrigen Nitrokörper, die Lösung der vorhandenen Schwierigkeiten war aber erst möglich, als man sich zur Reduktion der Nitrozimmtsäure des Gemenges von Zinn und Salzsäure bediente, dessen Vorzüge vor dem Schwefelwasserstoff ich schon früher Gelegenheit hatte hervorzuheben. So oft das entstehende Reduktionsprodukt durch die Wirkung der Alkalien zersetzt wird, ist obiges Gemenge der einzige Weg zur glatten Reduktion der Nitrokörper. Schmitt[1]) hat z. B. vergebens versucht *Amidosalicylsäure* durch Behandeln der Nitrosalicylsäure mit Schwefelammonium darzustellen, während, wie ich früher zeigte[2]), dieser Körper sehr leicht durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure gebildet werden kann.

Das Carbostyryl ist ein Körper von bemerkenswerther Beständigkeit; es lässt sich ohne Zersetzung subllimiren und wird durch tagelanges Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 200° nicht zersetzt. Auch salpetrige Säure wirkt, soweit vorläufige Versuche es sehen liessen, nicht in glatter Weise ein. Wir sind daher im Begriff *Amidozimmtsäure* der Zersetzung mit salpetriger Säure zu unterwerfen. Wenn sich dieser so leicht zersetzbare Körper in bekannter Weise spaltet, so würde sich auf diesem Wege die *Cumarinsäure* künstlich darstellen lassen:

$$\underset{\text{Amidozimmtsäure}}{C_9H_7(NH_2)O_2} + H_2O = \underset{\text{Cumarinsäure.}}{C_9H_8O_3} + NH_3$$

Ueber Monobromnaphtalin.

Von *A. Wahlforss.*

Laurent hat zuerst die Darstellung dieses Körpers versucht, ohne denselben jedoch rein zu erhalten. Sein Produkt enthielt nur 50,9% C statt 58,0%. Das Misslingen des Versuches lag offenbar nur an dem Umstande, dass Laurent das Naphtalin

1) Annalen d. Chem. u. Pharm. 130, 242.

2) Habilitationsschrift, Marburg 1864, 5.

direkt mit dem Brom zusammenbrachte, wobei durch die ausserordentlich heftige Reaktion die Wirkung des Broms nicht bei der Bildung des Monobromnaphtalins stehen blieb. Versuche, welche ich auf Veranlassung des Herrn Dr. Beilstein unternahm, zeigten, dass sich das Monobromnaphtalin mit grösster Leichtigkeit gewinnen lässt, wenn man das Naphtalin mit Wasser übergiesst und nun etwas mehr als die theoretische Menge Brom langsam zufliessen lässt. Durch häufiges Schütteln des Kolbens befördert man die Einwirkung des Broms und hebt dann die schwere Schicht des Bromnaphtalins ab. In bekannter Weise gereinigt und einige Mal fraktionnirt destillirt, erhält man chemisch reines Bromnaphtalin $C_{10}H_7Br$. Destillirt man das rohe Bromnaphtalin mit viel Wasser, so verflüchtigt sich nur Naphtalin. Der Rückstand braucht dann nur ein paar Mal destillirt zu werden, um ihn vom Dibromnaphtalin zu befreien.

Das *Monobromnaphtalin* ist eine farblose Flüssigkeit, die sich am Lichte färbt. Es siedet ohne Zersetzung constant bei 277° und hat bei 12° das specifische Gewicht = 1,503.

Mit Salpetersäure bildet es eine krystallisirte Nitroverbindung. Natrium ist in der Kälte ohne Einwirkung auf Bromnaphtalin, beim Erhitzen findet eine heftige Zersetzung statt.

Ueber isomerische und homologe Verbindungen.

Von *Rudolph Fittig.*

Vor einiger Zeit untersuchte ich gemeinschaftlich mit Tollens[1]) mehrere Kohlenwasserstoffe, welche wir durch eine Vereinigung des Radicals $C_6 H_5$ im Brombenzol mit den Radicalen Methyl, Aethyl und Amyl erhielten. Das interessanteste Ergebniss dieser Versuche war die unzweifelhafte Identität der ersteren dieser Verbindungen, des Methyl-Phenyls $\left.\begin{matrix} C_6 & H_5 \\ C & H_3 \end{matrix}\right\} = C_7 H_8$ mit dem Toluol des Steinkohlentheeröls, also mit dem Kohlenwasser-

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 132, 201.

stoff, der allgemein als dem Benzol homolog gilt. Das Aethyl-Phenyl $\left.\begin{matrix} C_6\ H_5 \\ C_2\ H_5 \end{matrix}\right\}$ dagegen schien uns bemerkenswerthe Verschiedenheiten von dem gleich zusammengesetzten Xylol des Steinkohlentheeröls zu zeigen, allein das Xylol selbst war noch so wenig untersucht, dass eine exacte Vergleichung unseres Aethyl-Phenyls damit nicht möglich war. Wir beschränkten uns deshalb auf die Darstellung nur weniger Derivate. Seitdem aber vor Kurzem im hiesigen Laboratorium unter Beilstein's Leitung das Verhalten des Xylol's und seiner Derivate ausführlicher studirt worden ist [1], erschien es wünschenswerth, dass auch das Aethyl-Phenyl in gleicher Weise untersucht werde. Dabei hat sich nun, wie wir es früher schon vermutheten die gänzliche Verschiedenheit beider Kohlenwasserstoffe als unzweifelhaft ergeben.

Der Siedepunkt des Aethyl-Phenyls liegt 6—7° niedriger, als der des Xylols. Bei der Einwirkung rauchender Salpetersäure in der Kälte geben beide Kohlenwasserstoffe flüssige Mononitroverbindungen von gleicher Zusammensetzung, aber während das Nitroäthyl-Phenyl constant und ohne Zersetzung bei 233° siedet, zersetzt sich das Nitroxylol beim Versuch, es zu destilliren. Das Xylol ist dadurch characterisirt, dass es sehr leicht höher nitrirte Verbindungen liefert, schon beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure in der Kälte entsteht neben der Mononitroverbindung die schön krystallisirende Dinitroverbindung, beim Behandeln mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure bildet sich sehr leicht eine in Alkohol schwer lösliche, ebenfalls gut krystallisirende Trinitroverbindung. Das Aethyl-Phenyl geht viel schwieriger in Di- und Trinitroverbindung über. Kalte rauchende Salpetersäure und ein kalt gehaltenes Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure bilden nur die Mononitroverbindung. Erst beim Erwärmen entsteht die Dinitroverbindung und um diese in die Trinitroverbindung zu verwandeln, habe ich sie stundenlang mit dem concentrirtesten Säuregemisch im Sieden gehalten und darauf noch mehrere Tage damit in Berührung gelassen, ohne dass mir eine vollständige Umwandlung gelang. Beide Verbindungen sind übrigens auch in ihren

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 133, 32.

physikalischen Eigenschaften total verschieden von den entsprechenden Xylolverbindungen. Es sind nicht krystallisirende, nicht ohne Zersetzung flüchtige, dickflüssige, gelbe Liquida, welche deshalb der Reindarstellung die grössten Schwierigkeiten entgegenstellten.

Das Xylol liefert beim Behandeln mit Brom eine bei 210° siedende Monobromverbindung, das gleich zusammengesetzte Derivat des Aethyl-Phenyls siedet schon bei nahezu 200°.

Am unzweifelhaftesten zeigt sich die Verschiedenheit beider Kohlenwasserstoffe aber beim Behandeln mit einem Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Beide werden dadurch leicht oxydirt, aber während sich das Xylol ohne Verlust von Kohlenstoff in die, auch in heissem Wasser fast unlösliche Terephtalsäure $C_8 H_6 O_4$ verwandelt, lieferte das Aethyl-Phenyl eine in heissem Wasser leicht lösliche Säure, welche durch ihre physikalischen Eigenschaften, Schmelzpunct, Löslichkeitsverhältnisse, Krystallform etc. sich sofort als reine Benzoësäure zu erkennen gab. Die Analyse der freien Säure sowohl, wie ihres in schönen, concentrisch vereinigten Nadeln krystallisirenden Kalksalzes bestätigten dies. Trotzdem dass chromsaures Kali, Schwefelsäure und Wasser genau in demselben Verhältniss, wie bei den Versuchen mit dem Xylol angewandt waren, hatte sich doch keine nachweisbare Spur von Terephtalsäure oder irgend eines anderen festen Nebenproductes gebildet, sondern die ganze Menge des Kohlenwasserstoffs war unter Abspaltung eines Atoms Kohlenstoff, welches ohne Zweifel als Kohlensäure entwich, zu Benzoësäure oxydirt worden.

Da somit die Verschiedenheit dieser beiden Kohlenwasserstoffe ausser allen Zweifel gestellt war, so machte die Identität des Methyl-Phenyls mit dem Toluol es wahrscheinlich, dass, wenn es gelang durch Vereinigung des Radicals C_7H_7 im Toluol mit Methyl das Methyl-Benzyl $\left.\begin{matrix} C_7 & H_7 \\ C & H_3 \end{matrix}\right\} = C_8 H_{10}$ darzustellen, dieses verschieden von dem gleich zusammengesetzten Aethyl-Phenyl und identisch mit dem Xylol sein würde. Ich habe in Gemeinschaft mit Herrn Glinzer einige Versuche hierüber angestellt und dabei diese Vermuthung in der That bestätigt gefunden. Das Methyl-Benzyl, auf dieselbe Weise wie das Methyl-Phenyl aus Bromtoluol und Jodmethyl dargestellt, zeigte genau den Siedepunct des Xylol's

139°, es gab mit Schwefelsäure eine Sulfosäure, deren Barytsalz von dem aus Xylol dargestellten in keiner Eigenschaft Verschiedenheiten zeigte; es lieferte mit rauchender Salpetersäure neben der flüssigen Mononitroverbindung schon in der Kälte eine Dinitroverbindung, welche aus Alkohol in ziemlich grossen, ausgezeichnet schön ausgebildeten, glänzenden und völlig durchsichtigen Krystallen erhalten wurde, die wie es scheint, dem monoklinen System angehören und deren Schmelzpunct (93°) nicht verschieden von dem des Dinitroxylols ist, wenn auch letzteres bis jetzt nicht in so schönen Krystallen erhalten worden ist. Ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure verwandelte das Methyl-Benzyl ebenso leicht und vollständig wie das Xylol, in eine schön krystallisirende Trinitroverbindung, deren Schmelzpunkt bei 137° liegt. Der Schmelzpunct des von Luhmann dargestellten Trinitroxylols soll freilich bei 178° liegen, aber trotz dieser bedeutenden Abweichung scheint mir, da in jeder sonstigen Hinsicht vollständige Uebereinstimmung beider Kohlenwasserstoffe stattfindet, nicht auf die Verschiedenheit derselben geschlossen werden zu dürfen. Bei nochmaliger Untersuchung der aus absolut reinem Xylol dargestellten Verbindung wird sehr wahrscheinlich diese Differenz beseitigt werden. Dass die aus dem Methyl-Benzyl dargestellte Verbindung absolut rein war, kann deshalb keinem Zweifel unterliegen weil sie zu verschiedenen Malen, bald aus dem Kohlenwasserstoff, bald aus der Mono-, bald aus der Dinitroverbindung dargestellt, immer denselben Schmelzpunkt zeigte und bei mehreren Analysen Zahlen lieferte, die mit den berechneten vollständig übereinstimmten.

Beim Behandeln mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure lieferte das Methyl-Benzyl ebenso wie das Xylol als einziges Oxydationsproduct Terephtalsäure, der auch nicht eine Spur von Benzoësäure beigemengt war.

Diese Versuche scheinen mir nicht unwichtige Aufschlüsse über das Wesen der Homologie und Isomerie zu geben. Wenn wir, wie dies allgemein geschieht, die 3 Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol und Xylol als Glieder einer homologen Reihe betrachten, so ergiebt sich dass wir, vom Anfangsgliede ausgehend, im Stande sind, eine ganze Reihe homologer Verbindungen durch successive

Substitution von Methyl für Wasserstoff aufzubauen, dass es uns aber nicht möglich ist bei diesem Aufbau ein Glied der Reihe zu überspringen, indem wir, anstatt zweimal nach einander Methyl einzuführen, einmal ein Wasserstoffatom durch Aethyl ersetzen. Aus dem Benzol $C_6 H_6$ entsteht durch Einführung von Methyl $C H_3$ das Toluol $C_7 H_8$, aus diesem durch Wiederholung desselben chemischen Processes das Xylol $C_8 H_{10}$, aber dadurch, dass wir für ein Atom Wasserstoff im Benzol das Radical Aethyl $C_2 H_5$ substituiren, entsteht ein mit dem Xylol zwar gleich zusammengesetzter, allein in allen Eigenschaften davon verschiedener Kohlenwasserstoff. Diese Thatsache war um so weniger zu erwarten, da durch die neuern Versuche von Schorlemmer[1]) es bewiesen zu sein scheint, dass das sogenannte Methyl $\left.\begin{matrix} C\ H_3 \\ C\ H_3 \end{matrix}\right\}$ identisch mit dem Aethylwasserstoff $\left.\begin{matrix} C_2\ H_5 \\ H \end{matrix}\right\}$ und demnach das Radical Aethyl $C_2 H_5$ nur ein methylirtes Methyl $C H_2 (C H_3)$ ist, aber trotzdem lässt sich die Verschiedenheit des chemischen Effectes eines zweimaligen Eintritts von Methyl von dem eines einmaligen Eintritts von Aethyl leicht verstehen, wenn man annimmt, dass in beiden Fällen verschiedene Wasserstoffatome durch das Radical Methyl substituirt werden. Durch successive Einführung von Methyl in das Benzol erhält man die Verbindungen: Toluol $C_7 H_8$ = einfach methylirtes Benzol $C_6 H_5 (C H_3)$ und Xylol = zweifach methylirtes Benzol $C_6 H_4 (C H_3)_2$; durch die Substitution des Wasserstoff's im Benzol durch Aethyl $C_2 H_5$ [= methylirtes Methyl $C H_2 (C H^3)$] aber entsteht die Verbindung $C_6 H_5 [C H_2 (C H_3)]$. Während also im Xylol 2 Wasserstoffatome des Benzol's durch Methyl ersetzt sind, ist im Aethyl-Phenyl nur eins ausgetreten und das zweite Atom-Methyl ersetzt ein Wasserstoffatom des ersten Atom's Methyl.

Diese theoretischen Folgerungen werden unterstützt durch das chemische Verhalten beider Verbindungen. Wenn die zweiten Methylatome in den beiden Kohlenwasserstoffen verschiedene Wasserstoffatome ersetzen, so ergiebt es sich als höchst wahrscheinlich, dass sie auch mit ungleicher Festigkeit gebunden sein werden und

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 131, 76 und 132, 234.

dies sehen wir in der That bei der Oxydation mit Chromsäure. Im Xylol (Dimethylbenzol) bleiben sämmtliche Kohlenstoffatome in fester Verbindung mit einander, während beim Aethyl-Phenyl das zweite Methylradical ungleich loser gebunden ist und sich bei der Oxydation sofort abspaltet, so dass aus dieser Verbindung dieselbe Säure, wie aus dem einfach methylirten Benzol, dem Toluol entsteht[1]).

Wenn diese Ansicht richtig ist, so erscheint es ferner als sehr wahrscheinlich, dass auch alle übrigen direct aus dem Benzol durch Einführung eines dem Aethyl homologen Alkoholradicals gebildeten Kohlenwasserstoffe bei der Oxydation, ebenso wie das Aethyl-Phenyl, nur das Kohlenstoffatom des einen fester gebundenen Methylradicals behalten, d. h. dass alle Benzoësäure liefern werden, während alle Benzylverbindungen den Kohlenstoff von 2 Atomen Methyl festhalten und Terephtalsäure bilden werden. So verhält sich in der That das von Tollens und mir dargestellte Amyl-Phenyl $\left.\begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_5 H_{11} \end{matrix}\right\} = C_{11} H_{16}$, es liefert bei der Oxydation Benzoësäure und das von Glinzer und mir aus Bromtoluol und Bromäthyl erhaltene Aethyl-Benzyl $\left.\begin{matrix} C_7 H_7 \\ C_2 H_5 \end{matrix}\right\}$, eine bei 159-160° constant siedende Flüssigkeit, wird durch Chromsäure vollständig zu einer Säure oxydirt, welche alle Eigenschaften der Terephtalsäure besitzt.

In demselben Verhältniss wie das Aethyl-Phenyl zum Methyl-Benzyl scheinen eine Anzahl anderer isomerer Verbindungen zu stehen, für deren Verschiedenheit wir bis jetzt keine Ursache kannten, so z. B. die beiden isomeren Toluylsäuren. In der der Benzoësäure homologen Toluylsäure sind sämmtliche Kohlenstoffatome fest mit einander verbunden, sie lässt sich auf die gewöhnliche Weise in das dazu gehörige Aldehyd verwandeln und giebt bei der Oxydation keinen Kohlenstoff ab, die Alphatoluylsäure dagegen ist verhältnissmässig unbeständig, sie verliert leicht ein Kohlenstoff-

1) Dass das Xylol bei der Oxydation nicht die der Benzoësäure homologe Toluylsäure, sondern Terephtalsäure liefert hat seinen Grund, wie mir scheint darin, dass die Toluylsäure selbst durch weitere Oxydation sogleich in Terephtalsäure übergeht. Die Terephtalsäure steht bekanntlich zur Toluylsäure in derselben Beziehung, wie die Oxalsäure zur Essigsäure.

atom und liefert Benzoësäure oder Derivate derselben. Auch in der Fettsäurereihe lassen sich wie es auch bereits, namentlich von Kolbe, versucht ist, viele Isomerien auf diese Weise erklären.

In kurzer Zeit hoffe ich weitere Mittheilungen über die Kohlenwasserstoffe der aromatischen Säurereihe machen zu können. Um indess die durch Synthese gebildeten Kohlenwasserstoffe mit den bis jetzt bekannten vergleichen zu können, sind die letzteren nicht exact genug untersucht und es scheinen z. B. das Cumol und das Cymol von verschiedenem Ursprunge ganz verschiedene Eigenschaften zu besitzen. Die bereits begonnenen Arbeiten über das Cumol aus der Cuminsäure, das Mesitylen aus dem Aceton, das Cymol aus dem Campher und das Cymol im Römisch-Kümmelöl werden voraussichtlich zu einer genaueren Kenntniss dieser Verbindungen führen.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der Lawrence scientific school.

Von *W. Gibbs*[1]).

I. *Verhalten des unterschwefligsauren Natrons gegen einige Metalloxyde.*

Wird eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Nickel oder salpetersaurem Nickel mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron gekocht, so scheidet sich schwarzes Schwefelnickel aus, dessen Fällung nach längerem Kochen vollständig ist. Wird die Nickellösung vorher durch einige Tropfen Essigsäure angesäuert, so geht die Fällung rascher vor sich. Es ist jedoch schwer den Moment der totalen Fällung zu bestimmen, das Sieden muss meistens einige Stunden fortgesetzt werden. Wird zur gemengten Lösung des Nickelsalzes und des unterschwefligsauren Natrons Salzsäure gesetzt, so tritt beim Sieden keine Fällung ein. Ammoniak verhindert die Fällung des Schwefelnickels nicht, die Reaktion wird dadurch nur verlangsamt.

1) American Journal of science & arts. Vol. 37, 346.

Erhitzt man eine Lösung von schwefelsaurem Nickel mit einem Ueberschuss einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron in einem zugeschmolzenen Rohr eine halbe Stunde lang auf 120°, so ist die Zersetzung vollständig. Die Reaktion eignet sich deshalb ganz besonders *zur quantitativen Bestimmung des Nickels*. Das gefällte schwefelhaltige Schwefelnickel kann ohne im geringsten oxydirt zu werden mit siedenden Wasser ausgewaschen werden. Man trocknet es, röstet es in einem Porzellantiegel, befeuchtet den Rückstand mit einigen Tropfen Schwefelsäure, glüht gelinde und wägt das erhaltene schwefelsaure Nickel.

Das Schwefelnickel, wie es auf die oben beschriebene Weise erhalten wird, ist schwarz, wird aber durch Glühen dunkelgelb. Es ist luftbeständig und wird von concentrirter Salzsäure selbst in der Siedehitze nicht angegriffen. Auch concentrirte Schwefelsäure ist ohne Wirkung, concentrirte Salpetersäure verwandelt es in schwefelsaures Nickel. Es wird durch Glühen im bedeckten Porzellantiegel nicht oxydirt, in einem Luftstrome geglüht bildet es aber basisch schwefelsaures Nickel.

Die Bildung des Schwefelnickels ergiebt sich aus der Gleichung:

$$NiCl + 2NaOS_2O_2 = NiS + NaCl + NaOS_3O_5$$

1. *Kobalt*. Verhält sich gegen unterschwefligsaures Natron wie Nickel, die Zersetzung geht nur weit schwieriger vor sich und ist erst durch einstündiges Erhitzen der Lösungen im zugeschmolzenen Rohr auf 120° vollständig. Das gefällte Schwefelkobalt ist schwarz und so unlöslich in Säuren wie Schwefelnickel. Es kann ohne Zersetzung mit siedendem Wasser gewaschen werden. Diese Reaktion ist ebenfalls sehr geeignet zur quantitativen Bestimmung des Kobalts. Man verfährt mit dem gefällten Schwefelkobalt wie oben beim Nickel angegeben. Hat man ein Gemenge von Kobalt und Nickel, so werden beide durch Erhitzen mit unterschwefligsauren Natron auf 120° als Sulfide gefällt. Man verwandelt den Niederschlag in schwefelsaure Salze, wägt diese und bestimmt darin das Kobalt durch Fällen mit salpetrigsaurem Kali. Die Menge des Nickels ergiebt sich dann aus der Differenz.

2. *Eisen*. Ein Eisenoxydsalz wird durch unterschwefligsaures Natron bekanntlich zu Oxydulsalz reducirt. Ein Eisenoxydulsalz

wird durch weiteres Erhitzen mit diesem Reagens nicht verändert. Erhitzt man aber die Lösung des Oxydulsalzes mit einem Ueberschuss einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron eine oder mehrere Stunden lang auf 130° — 140°, so wird alles Eisen als schwarzes Schwefeleisen gefällt. Dieses Schwefeleisen ist luftbeständig, wird von concentrirter Salzsäure nur wenig angegriffen und von verdünnter Schwefelsäure gar nicht, löst sich aber leicht in Salpetersäure. Die vollständige Fällung des Eisens erfordert nur eine höhere und länger andauernde Hitze als Kobalt und Nickel. Wird geglühtes Eisenoxyd mit einem Ueberschuss an trocknen unterschwefligsaurem Natron geglüht, so entsteht in Salzsäure, unter Schwefelwasserstoffentwickelung, leicht lösliches Schwefeleisen. — Die obige Reaktion kann also nicht zur Trennung des Eisens von Kobalt und Nickel angewendet werden.

3. *Thonerde.* Verf. findet, dass die Thonerde nach Chamel's Vorschrift nur sehr schwer vollständig gefällt wird, weil sich wahrscheinlich ein ziemlich beständiges schwefligsaures Salz bildet. Erhitzt man aber eine Lösung von Alaun mit einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron auf 120°, so wird nach kurzer Zeit alle Thonerde gefällt. Der Niederschlag ist meist halb gallertartig und lässt sich sehr leicht waschen. Er ist fast unlöslich in kalter, concentrirter Salzsäure und löst sich nur langsam beim Kochen. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Wirkung, und Königswasser löst ihn nur schwierig.

4. *Zink.* Durch Erhitzen einer Zinklösung mit unterschwefligsaurem Natron auf 120° — 140°, wird hellgelbes Schwefelzink neben Schwefel gefällt. Die Fällung ist aber unvollständig.

5. *Mangan.* Schwefelsaures Mangan wird durch $NaOS_2O_2$ bei 120° nicht angegriffen. Ist es aber mit Eisen gemengt, so enthält das niederfallende Schwefeleisen Mangan.

Die Unlöslichkeit des in der Hitze gefällten Schwefelnickels und Kobalts veranlassten den Verf. eine siedende Lösung von Schwefelnatrium zu einer siedenden Lösung von schwefelsaurem Nickel und Kobalt zu fügen. Auch hier war die Fällung vollständig und die gefällten Sulfide vollkommen luftbeständig. Um den Ueberschuss an Schwefelnatrium zu zerstören fügt man zu der

Flüssigkeit vor dem Filtriren einige Tropfen Essigsäure. Man behandelt dann die gefällten Sulfide wie oben.

II. *Ueber die Bestimmung des Stickstoffes nach dem Gewicht.*

Die folgende Methode eignet sich sehr gut zur Bestimmung des Stickstoffes in unorganischen salpetrig- und salpeter-sauren Salzen. Ammoniaksalze und organische Salze der Salpetersäure sind davon ausgeschlossen.

Ein etwa 6 Zoll langes Verbrennungsrohr wird an dem einen Ende zugeschmolzen und der Rauminhalt des Rohres durch Ausmessen mit Quecksilber bestimmt. Man wegt dann das sorgfältig gereinigte und getrocknete Rohr, nachdem man es mit einem passenden Kork verschlossen hat. Hierauf bringt man feines Kupfer in das Rohr und das Gemenge der zu analysirenden Substanz mit feinem Kupfer. Das gefüllte und wieder durch den Kork verschlossene Rohr wird gewogen. Man erfährt so das Gewicht des angewandten Kupfers, und durch Division mit dem specifischen Gewichte daraus das Volumen des Kupfers. Man verbindet endlich die Röhre mit einem gewogenen CaClrohr und führt die Verbrennung in bekannter Weise aus. Nach beendeter Zersetzung schmiltzt man das offene Ende des CaClrohres zu, lässt das Rohr erkalten und wägt dann das CaClrohr und die Verbrennungsröhre mit dem früheren Korke. Die Gewichtszunahme des CaClrohres giebt den Wassergehalt der Substanz, sowohl wie des Kupfers an. Die Gewichtsabnahme des Verbrennungsrohres giebt den Ngehalt der Substanz, unter Berücksichtigung natürlich des Wassergehaltes der Substanz und des Kupfers, sowie des absorbirten Sauerstoffes. Die Korrektion für den absorbirten Sauerstoff findet man leicht hinlänglich genau wenn man vom Rauminhalte der Röhre, das Volumen des Kupfers abzieht. Daraus ergiebt sich das Volumen und also auch das Gewicht der in der Röhre enthaltenen Luft. Man betrachtet $^1/_5$ dieser Menge Luft als Sauerstoff und nimmt an, dass derselbe vom Kupfer vollkommen absorbirt wird. — Der Verf. fand auf diese Weise 13,86 % N im Salpeter, die Theorie erfordert 13,86 %.

III. *Ueber die Trennung des Cers von Lanthan und Didym.*

Kocht man ein cer-, lanthan- und didym-haltiges Salz mit verdünnter Salpetersäure und fügt Bleihyperoxyd hinzu, so wird das Cer leicht und unter Umständen vollständig oxydirt indem die Lösung sich dabei mehr oder weniger tief orangengelb färbt. Man hat in diesem Verhalten eine sehr empfindliche und bequeme Reaktion zur Erkennung des Cers. Die Reaktion gelingt mit allen in Salpetersäure löslichen Salzen. Am besten löst man das Cersalz in mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure setzt eine kleine Menge reines Bleihyperoxyd hinzu und erhitzt einige Minuten zum Kochen. Die kleinste Menge Cer giebt sich durch die gelbe Farbe der Lösung zu erkennen.

Wird die Lösung eines Cersalzes in concentrirter Salpetersäure mit einem grossen Ueberschuss an PbO_2 gekocht so entweicht viel Sauerstoff, die Lösung entfärbt sich, indem das erst gebildete Ceroxydsalz in Oxydulsalz übergeht. Diese auffallende Erscheinung steht wohl mit der Bildung von salpetersaurem Blei im Zusammenhang, denn, wenn die Lösung des Ceroxydulsalzes eine grosse Menge dieses Salzes enthält, so tritt durch Salpetersäure und PbO_2 die obige Reaktion nicht ein.

Auch durch Kochen mit PbO_2 und verdünnter Schwefelsäure werden Ceroxydulsalze oxydirt, aber in dem fast unlöslichen schwefelsauren Natrondoppelsalz der Cermetalle, wird das Ceroxydul durch Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und PbO_2 nur theilweise oxydirt, obgleich sich hierbei Sauerstoff entwickelt.

Uebermangansaures Kali wirkt nicht sofort auf eine Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Ceroxydul. Beim Kochen erst färbt sich die Lösung gelblich und wird braunes Manganoxyd gefällt. Behandelt man eine Lösung der Cermetalle mit Salpetersäure und PbO_2 in der obigen Weise, dampft die dunkel orangegelbe Lösung zur Trockne ab, und erhitzt den Rückstand einige Zeit so dass sich etwas Salpetersäure entwickelt, so lösen sich beim Behandeln des Rückstandes mit siedendem Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt ist, nur die Salze des Lanthans und des Didyms: alles Cer bleibt zurück als ein basisches, in Wasser unlösliches Salz. Man wäscht den Rückstand aus, fällt aus dem Filtrate

durch Schwefelwasserstoff das Blei, und kann dann durch Oxalsäure Lanthan und Didym vollkommen cerfrei fällen. Der Filterrückstand löst sich in rauchender Salpetersäure, aus der Lösung wird zunächst durch Schwefelwasserstoff das Blei entfernt und dann durch Oxalsäure das Cer niedergeschlagen.

In dem auf solche Weise erhaltenen salpetersaurem Ceroxydul lassen sich spektralanalytisch, nach Gladstone, nur Spuren von Didym nachweisen.

IV. *Ueber Abscheidung und Bestimmung des Cers.*

Die Lösung des Cer (und Lanthan und Didym) wird mit Schwefelsäure oder Salzsäure schwach angesäuert und stark mit Wasser verdünnt: Auf 1 Gramm Ceroxyd etwa $^1/_2$ Liter Wasser. Man erhitzt dann die Lösung zum Kochen und setzt eine heisse Lösung von Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak hinzu und wäscht den beim Erkalten sich ausscheidenden körnigen Niederschlag mit siedendem Wasser. Hierauf durchstösst man das Filter und spült den Niederschlag in einen gewogenen Tiegel. Man dampft zur Trockne ab, trocknet den Rückstand bei 100° und wägt. Ohne allzugrossen Fehler kann man diesen Niederschlag als aus $CeO \cdot C_2O_3 + 3HO$ bestehend betrachten. Bei Mineralanalysen ist es meist wünschenswerth das Verhältniss des Sauerstoffs in der Base und in der Säure zu finden. Man braucht zu diesem Zweck nur einen Theil des obigen Salzes mit Kupferoxyd zu verbrennen.

V. *Ueber die quantitative Trennung des Cers von der Ytter-erde, Thonerde, Beryllerde, Eisen, Mangan und Uran.*

Mit viel grösserem Vortheil als durch schwefelsaures Kali, lassen sich die Ceroxyde durch schwefelsaures Natron von den oben genannten Metalloxyden trennen, denn die Doppelsalze des Letzteren sind in einer gesättigten Glaubersalzlösung leicht löslich, während das Cerdoppelsalz in Glaubersalzlösung vollkommen unlöslich ist. Man verwandelt deshalb die gemengten Oxyde in schwefelsaure Salze, lösst sie in der geringsten Menge Wasser und fügt eine Glaubersalzlösung und pulverisirtes Glaubersalz hinzu. Am besten arbeitet man mit heissen Lösungen. Das Cerdoppelsalz scheidet

sich augenblicklich als ein weisses krystallinisches Pulver ab. Man wäscht es auf dem Filter mit einer heissen und gesättigten Glaubersalzlösung. Man löset es dann in verdünnter heisser Salzsäure und fällt die Ceroxyde durch oxalsaures Ammoniak (siehe Nr. IV.). Im Filtrat vom Cerdoppelsalz wird zunächst das Eisen durch Chlorgas oxydirt, die Flüssigkeit durch Salz- oder Schwefel-Säure schwach angesäuert und dann die Ytterde durch oxalsaures Ammoniak gefällt. — Sind die Ceroxyde mit Eisen gemengt, so muss Letzteres erst reducirt werden, was am besten durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zu erreichen ist. Ohne diese Vorsicht ist der Cerniederschlag durch Glaubersalz stets eisenhaltig.

VI. *Ueber die Anwendung des Fluorwasserstoff-Fluorkaliums in der Analyse.*

Beryllerde. Beryllerde, welche in bekannter Weise von Thonerde und Eisen befreit war, wurde mit dem doppelten Gewicht an KFl + HFl zusammengeschmolzen und die Schmelze mit Wasser, dem etwas Flusssäure zugesetzt war aufgeweicht. Eine ansehnliche Menge Thonerde blieb in Form des unlöslichen Fluorkalium-Doppelsalzes zurück. Durch kohlensaures Ammoniak allein kann aber Beryllerde nicht vollkommen frei von Thonerde erhalten werden. Aus dem Filtrat scheiden sich Krystallkrusten von Fluor-Beryllium-Kalium ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten werden können. Es scheint dieses der einzige Weg zu sein chemisch reine Beryllsalze zu gewinnen. Die Zusammensetzung des Salzes wurde zu BeFl + KFl gefunden (Be = 4,66).

Aus dem Beryll kann unmittelbar reine Beryllerde gewonnen werden, wenn man denselben mit FlK + FlH zusammenschmilzt, und das entstandene Berylldoppelsalz durch Umkrystallisiren reinigt. Wegen des geringen Gehaltes an Beryllerde im Beryll ist es aber vortheilhafter zunächst nach den üblichen Methoden die Beryllerde möglichst zu reinigen und dann erst obigen Weg einzuschlagen. Aus dem Doppelsalz schlägt Ammoniak reine Beryllerde nieder. Setzt man zu einer Beryll- und Thonerdelösung Fluornatrium, so fällt alle Thonerde in der Form von Kryolith nieder, die Beryllerde bleibt in Lösung. Vielleicht lässt sich diese Reaktion zur quantitativen Trennung der beiden Erden anwenden.

Unterniobsäure. Fein pulverisirter Columbit wird schon durch das blosse Abdampfen mit der Lösung einer dreifachen Menge an FlK + FlH fast ganz aufgeschlossen. Das trockne Gemenge wird im Platintiegel geschmolzen und der schön rosenrothe Rückstand durch Kochen mit flusssäurehaltigem Wasser gelöst. Die klare Lösung liefert beim Erkalten farblose Krystalle von Fluorniob-Kalium, die durch wiederholtes Umkrystallisiren vollkommen frei von Eisen und Mangan erhalten werden können. Es ist jedoch besser erst durch Schwefelwasserstoff Zinn und Wolfram zu entfernen und das Eisen zu reduciren und dann zur Krystallisation abzudampfen.

Handelt es sich blos um die Darstellung von reinem Unterniobdoppelfluorid, so schmilzt man den Columbit blos mit dem doppelten Gewicht an FlK + FlH, zerreibt die geschmolzene Masse fein und lösst sie in salzsäurehaltigem Wasser. Man leitet dann einen Strom von Schwefelwasserstoff durch die Lösung und reinigt das beim Abdampfen sich ausscheidende Unterniobdoppelsalz durch wiederholtes Umkrystallisiren. Die einzige Schwierigkeit bei diesem Verfahren besteht in der Abscheidung des Eisens. Will man daher grössere Mengen an Unterniobsäure darstellen, so schmilzt man das Mineral, wie oben mit FlK + FlH, behandelt die Schmelze mit Wasser, filtrirt und dampft das Filtrat zur Trockne ab. Der Rückstand wird mit reiner Schwefelsäure erhitzt, bis alle FlH ausgetrieben ist, dann mit Wasser verdünnt und gekocht, wobei alle Unterniobsäure ausgeschieden wird. Setzt man nach der Fällung Seignettesalz zu und kocht, so ist die Unterniobsäure fast vollkommen frei von Eisen, Mangan, Zinn und Wolfram.

Chromeisenstein. Das fein pulverisirte Mineral wird vollkommen aufgeschlossen, wenn man es mit dem 4 oder 5fachen seines Gewichtes an FlK + FlH, 10-15 Min. lang auf dem Gebläsetisch schmilzt. Erhitzt man den Rückstand mit concentr. Schwefelsäure bis alle FlH ausgetrieben ist, so wird dann durch Wasser alles Eisen und alle Thonerde gelöst. Die Lösung versetzt man mit Aetznatron und leitet ohne zu filtriren so lange Chlor in die Flüssigkeit, bis alles Chrom zu Chromsäure oxydirt ist. Dann verjagt man durch Erhitzen das überschüssige Chlor, setzt überschüssige Salpetersäure zu und fällt durch Ammoniak Eisen und Thonerde. Das Filtrat

wird mit Essigsäure angesäuert und mit essigsaurem Blei Chromsäure und Schwefelsäure gefällt. Den Niederschlag kocht man mit Alkohol und Salzsäure, filtrirt das Chlorblei ab und bestimmt im Filtrat das Chrom wie gewöhnlich. Diese Methode ermöglicht eine vollkommene Trennung der Bestandtheile des Chromeisensteins selbst bei Gegenwart von Magnesia oder Nickel in demselben.

Zinnstein. Dieses Mineral lässt sich leichter als durch Schmelzen mit Aetzkali, oder mit Schwefel und Soda zerlegen, wenn man es fein pulverisirt mit dem 3 oder 4fachen Gewichte an FlK + FlH zusammenschmilzt. Die geschmolzene Masse wird direkt im Tiegel bis zur völligen Austreibung der FlH mit Schwefelsäure behandelt, dann mit Wasser übergossen und filtrirt. Das Filtrat zum Kochen erhitzt scheidet Zinnsäure aus, die nur von Spuren von Eisen in bekannter Weise befreit zu werden braucht.

Aus den obigen Versuchen folgt, dass das FlK + FlH sich besonders zum Aufschliessen von Mineralien eignet, welche Metallsäuren von der Formel RO_2 oder Unterniobsäure enthalten. Das Salz ist leicht rein zu erhalten und wird in Blei- oder Guttaperchaflaschen aufbewahrt.

Ueber die Glycolinsäure.

Von Dr. *Siegfried Friedländer.*

(Journ. f. pract. Chem. 93, 65).

Bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf reinen Oxalsäure-Aether entsteht nach Löwig's Untersuchungen (Jahresber. d. schles. Gesellsch. 1861 Heft I.) der Desoxalsäure-Aether $\left.\begin{matrix} C_5 H_3 O_5 \\ (C_2 H_5)_3 \end{matrix}\right\} O_3$. Wird der Oxaläther aber vor dem Behandeln mit Natriumamalgam mit dem dreifachen Gewicht absoluten Alkohol verdünnt, so bildet sich dieser Aether nicht, sondern ausser andern nicht näher untersuchten Producten entsteht das Natronsalz einer neuen Säure der *Glycolinsäure.* Um dieses rein zu erhalten, wurde, nachdem die Einwirkung des Natriumamalgams beendigt war, das

Gemisch einige Zeit stehen gelassen[1]), dann mit Aether behandelt und mit Wasser geschüttelt, wodurch sich eine gelb gefärbte ätherische Lösung, unter Bildung eines dicken, grauen, schmierigen Niederschlags, ausschied. Dieser, mit wenig Wasser behandelt, lieferte eine gelb gefärbte alkalisch reagirende Flüssigkeit, während fast nur oxalsaures Natron ungelöst blieb. Durch wiederholtes Eindampfen und Ausfällen des kohlensauren und oxalsauren Natrons mittelst Alkohols und Umkrystallisiren des in der letzten Mutterlauge enthaltenen glycolinsauren Natrons lässt sich dieses rein darstellen. Es krystallisirt in durchsichtigen Nadeln oder Säulchen, die luftbeständig, in Wasser leicht (1,5 Th. in 1 Th. Wasser von 18°), in verdünntem Alkohol schwer löslich, in absolutem fast unlöslich sind. Seine Zusammensetzung ist $C_2H_3NaO_4 + H_2O$.

Zur Darstellung der freien Glycolinsäure wurde die Lösung dieses Salzes in verdünntem Alkohol mit einer Lösung von Oxalsäure in absolutem Alkohol versetzt, filtrirt, verdampft und der Rückstand mehrmals in absolutem Alkohol gelöst. Beim Verdunsten über Schwefelsäure schied sich die Säure als eine strahlige Masse ab, welche, zwischen Fliesspapier getrocknet, ein weisses krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $C_2H_4O_4 + 4^1/_2H_2O$ gab. Bei 100° verliert sie das Krystallwasser und bildet dann eine zähe durchsichtige, beim Erkalten nicht krystallisirende Masse, die an der Luft zerfliesst und dann über Schwefelsäure wieder krystallisirt. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und nicht unzersetzt flüchtig; von starken Mineralsäuren wird sie nur schwer angegriffen.

Die Salze der Glycolinsäure sind neutral und enthalten nur ein Atom Metall; die Darstellung saurer Salze gelang nicht. Sie sind mit Ausnahme des Silber- und Quecksilbersalzes in Wasser leicht löslich.

Glycolinsaures Kali $C_2H_3KaO_4 + H_2O$ bildet krystallinische, an der Luft zerfliessende Krusten.

Glycolinsaurer Kalk $C_2H_3CaO_4 + 7H_2O$, nadelförmige, moosartig gruppirte Krystalle.

---

1) Wenn das Gemisch sogleich weiter behandelt wird, erhält man andere, bis jetzt noch nicht näher untersuchte Produkte.

Glycolinsaurer Baryt $C_2H_3BaO_4$, wasserfreies krystallinisches Pulver.

Glycolinsaure Magnesia bildet sternförmig gruppirte Nadeln, in wasserfreiem Zustande eine gummiartige zähe Masse.

Glycolinsaures Kupfer $C_2H_3CuO_4 + 2H_2O$, blaugrüne sternförmig gruppirte, sehr zerfliessliche Nadeln.

Glycolinsaures Silber $C_2H_3AgO_4$, voluminöser, krystallinischer Niederschlag, der nach kurzer Zeit in der concentrirten Lösung des Natronsalzes auf Zusatz von Silberlösung entsteht. Schwer löslich in Wasser. Beim freiwilligen Verdunsten verdünnter Lösungen bilden sich grössere Krystalle.

Die Glycolinsäure ist einbasisch, aber wahrscheinlich dreiatomig und ihre typische Formel nicht $\left.\begin{matrix}C_2H_3O_3\\H\end{matrix}\right\} O$, sondern $\left.\begin{matrix}H_2\\C_2HO\\H\end{matrix}\right\} O_3$. Sie scheint die der Glycerinsäure homologe Säure zu sein und ist vielleicht identisch mit der Säure, welche Perkin und Duppa[1]) (Ann. d. Ch. u. Ph. 112, 24) bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Dibromessigsäure erhielten und Glyoxylsäure nannten. Von der Glyoxylsäure von Debus (Glyoxalsäure nach Kekulé) ist die Glycolinsäure jedenfalls verschieden.

Ueber die Einwirkung von Natrium auf Valeriansäure-Aether und die Isolirung des Radicals Valeryl.

Von *J. Alfred Wanklyn.*

(Journ. of the chem. soc. 1864, 371).

Löwig und Weidmann (Ann. Ch. u. Ph. 36, 297) fanden, dass Kalium sehr energisch auf Essigäther einwirkt und dass sich dabei, ohne Gasentwicklung, neben Kaliumäthylat das Kalisalz einer von ihnen wenig untersuchten Säure bildet. Als später die classischen Untersuchungen von Frankland und Kolbe über die Alkohol-

1) Die Säure, welche aus der Dichloressigsäure (beim Erhitzen ihres Aethers mit Wasser) entsteht, ist nach Fischer und Geuther (Jenaische Zeitschr. f. Med. u. Naturw. I, 47; diese Zeitschr. Jahrg. 7, 272) identisch mit der Glyoxylsäure von Debus und die Formel derselben $C_2H_4O_4$.
F.

radicale bekannt wurden, schienen die von Löwig und Weidmann erhaltenen Resultate damit nicht im Einklang zu stehen, denn da Metalle aus dem Jodäthyl das Aethyl in Freiheit setzen, lag die Vermuthung nahe, dass auch der Essigäther und andere salzartige Verbindungen des Aethyls bei gleicher Behandlung freies Aethyl liefern würden.

Sehr sorgfältig ausgeführte Versuche mit Essigäther und Valeriansäure-Aether ergaben indess Resultate, welche in dieser Hinsicht mit denen von Löwig und Weidmann übereinstimmten. Es fand keine Bildung eines Gases statt und die Reaction konnte demnach nicht nach der Gleichung

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + Na_2 = 2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}$$

verlaufen sein[1]).

Die von Beilstein entdeckte Thatsache, dass der Essigäther mit Natriumäthylat nicht Aether liefert, sondern dass eine Verbindung beider entsteht, welche mit Wasser in Alkohol und essigsaures Natron zerfällt, zeigt übrigens schon, dass im Essigäther das Acetyl und nicht das Aethyl das beweglichere Radical ist. Dafür spricht ferner die Zersetzung des Essigäthers mit Ammoniak, wobei das Acetyl aber nicht das Aethyl gegen Wasserstoff ausgetauscht wird. Besonders deutlich aber zeigt sich dies in der β Hexylreihe. Das $\beta\, C_6H_{13}J$ giebt mit alkoholischem Kali Hexylen, der Essigäther des β Hexyls aber keine Spur von Hexylen, sondern β Hexylalkohol nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\\beta C_6H_{13}\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}H\\\beta C_6H_{13}\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O$$

1) Nach Geuther (Nachr. v. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. u. s. w. zu Göttingen, 1863, 281. Jahresber. f. 1863, 323) zersetzt sich der Essigäther bei der Einwirkung von Natrium nach der Gleichung:

$$2C_2H_3(C_2H_5)O_2 + 2Na = C_2H_5NaO + C_6H_9NaO_3 + H_2$$

Es entsteht ausser Natriumäthylat ein an feuchter Luft und durch Wasser leicht veränderliches, in federartigen Nadeln krystallisirendes Natronsalz $C_6H_9NaO_3$, welches, im Kohlensäurestrom auf 100—200° erhitzt, neben wenig Essigäther, eine bei 175—177° siedende, neutrale, obstartig riechende Flüssigkeit $C_6H_{10}O_3$ liefert, die sich theilweise in Wasser zu einer sauer reagirenden, sich mit Eisenchlorid dunkel violett färbenden Flüssigkeit auflöst. F.

wobei sich also nur das Acetyl gegen Wasserstoff austauscht und das β-Hexyl, da es in Ruhe bleibt, wenig Gelegenheit hat in Hexylen und Wasserstoff zu zerfallen, wozu es sonst eine so charakteristische Neigung besitzt.

Diese Betrachtungen lassen es möglich erscheinen, dass bei der Einwirkung von Natrium auf die Aether die Reaction nach der Gleichung

$$2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + Na_2 = 2\left.\begin{matrix}Na\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}$$

verlaufe. Um dies zu prüfen, wurde völlig reiner Valeriansäure-Aether mit $^1/_3$ seines Gewichtes Natrium und etwas mehr, als seinem gleichen Gewicht Aether in verschlossenen Röhren im Wasserbade erhitzt, bis der Röhreninhalt sehr dick, fast fest geworden war, darauf das unzersetzte Natrium entfernt und mit Wasser behandelt. Die von der stark alkalischen Flüssigkeit getrennte ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten im Wasserbade ein Oel, welches bei der Analyse Zahlen lieferte, die nahezu übereinstimmten mit den von der Formel $\left.\begin{matrix}C_5\,H_9\,O\\C_5\,H_9\,O\end{matrix}\right\}$ geforderten und welches demnach das Radical der Valeriansäure zu sein scheint. Ferner ergab eine quantitative Bestimmung des Natriums, welches zur Zersetzung einer abgewogenen Menge Valeriansäure-Aether erforderlich war und der bei der Zersetzung entstandenen Producte, dass in der That, wie es die obige Gleichung erfordert, ein Molecül des Aethers durch ein Atom Natrium vollständig zersetzt wird und dass diess eine Natriumatom im kaustischen Zustande wieder zum Vorschein kommt.

Ueber die Bromverbindungen des Iridiums.

Von *Karl Birnbaum.*

(Inaugural-Dissertation. Göttingen).

Um zunächst reines Iridium zu erhalten wurde nach Wöhler und Mucklé's Verfahren die gesättigte unreine Natriumiridiumchloridlösung mit Salmiak gefällt, der Niederschlag mit starker Cy-

alkaliumlösung gekocht und die Iridiumlösung vom gelben Platinsalmiak abfiltrirt. Darauf verfuhr man ganz nach Martius Vorschrift, nur dass aus dem Bariumiridiumcyanür das Iridium durch Fällung mit salpetersaurem Quecksilber, in kochender Lösung (um eine Verbindung von Quecksilberiridiumcyanür mit salpetersaurem Quecksilber zu verhüten), abgeschieden wurde und zersetzte dann den gut ausgewaschenen weder verpuffenden noch schwer zersetzbaren Niederschlag durch Glühen. Als bei dieser Reinigung statt Barytwasser, Strontianwasser verwandt worden war erhielt man:

$$Ir_2Cy_3 + 3SrCy + 11HO$$

Strontiumiridiumcyanür in farblosen sechsseitigen Tafeln.

Die Bromide des Iridiums konnten weder durch Kochen mit Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure, noch durch Ueberleiten von Brom über glühendes freies oder mit Bromnatrium gemengtes Iridium erhalten werden. Im letzten Fall entsteht bei starker Erhitzung eine sehr geringe Menge einer blauen Verbindung.

Dagegen giebt feuchtes blaues Iridiumoxydhydrat, aus Natriumiridiumchlorid mit Natronlauge abgeschieden, mit Bromwasserstoff eine blaue unbeständige, durch Salpetersäure vor Reduction geschützt, aber ziemlich beständige Lösung, die abgedampft eine zerfliessliche blaue Krystallmasse hinterlässt. Diese Verbindung, welche mit Kali gekocht wieder Iridiumoxyd giebt, ist wahrscheinlich Iridiumbromid.

Dieses Bromid vereinigt sich nicht unmittelbar mit andern Bromiden, man erhält aber derartige Verbindungen auf folgende Art: $IrBr_2 + KBr$ entsteht aus Bromkalium und Iridiumchloridlösung (wie man diese aus Kaliumiridiumchlorid mit Kieselfluorwasserstoff nach dem Abfiltriren des Kieselfluorkaliums erhält), ferner aus Bromkaliumlösung mit Iridiumsalmiak oder reiner mit Iridiumnatriumchlorid. — Die Verbindung bildet schwarzblaue, beim Abdampfen ihrer Lösung zersetzliche Oktaëder. Sie setzt sich nicht glatt mit Kochsalz, schwefelsaurem Natrium oder Chlorbarium um. Mit Alkalien bildet sie erst Sesquibromür dann Sesquioxydulhydrat. Mit Kieselfluorwasserstoff kann man aus ihr Iridiumbromid abscheiden. Mit salpetersaurem Silber fällt sie $Ir_2Br_3 + 3AgBr$.

$IrBr_2 + NH_4Br$ gleicht der Kaliumverbindung sehr und entsteht aus Iridiumsalmiak und Bromnatrium.

$IrBr_2 + NaBr$ ist sehr zerfliesslich und zersetzlich und entsteht aus Iridiumchlorid und Bromnatrium. — Die Analyse der Verbindungen konnte durch einfaches Glühen und Glühen mit Kalk ausgeführt werden.

Eine wässrige Lösung von Iridiumbromid im luftverdünnten Raum über Schwefelsäure oder durch Wärme abgedampft setzt olivengrüne Krystalle $Ir_2Br_3 + 8aq.$ Iridiumsesquibromür ab.

Dieses Bromür bildet eine Reihe von sehr beständigen Doppelverbindungen, welche aus den Bromiddoppelsalzen schon beim Erwärmen, schneller bei Behandlung mit Reduktionsmitteln wie Schwefligesäure oder Schwefelwasserstoff entstehen. So erhält man leicht Kaliumiridiumsesquibromür $Ir_2Br_3 + 3KBr + 6$ aq. in grossen vierseitigen olivengrünen glänzenden Nadeln. Bei Anwendung eines Ueberschusses von Schwefligersäure neben weissen Nadeln ($IrO_2SO_2 + 3KOSO_2$?). Auch Iridiumsesquichlorür und Bromkalium liefern die olivengrünen Nadeln.

Natriumiridiumbromid gekocht liefert Natriumiridiumsesquibromür $Ir_2Br_3 + 3NaBr + 24aq.$ in Rhomboëdern. Ammoniumiridiumsesquibromür $Ir_2Br_3 + 3NH_4Br + aq.$ bildet mikroskopische olivengrüne Nadeln.

Dampft man die wässrige Lösung des Iridiumsesquibromürs ab, so erhält man eine Lösung aus der Iridiumbromwasserstoff $Ir_2Br_3 + 3HBr + 6aq.$ in blauen im durchfallenden Licht braunrothen Nadeln auskrystallisirt.

Ueber einige chlorhaltige Abkömmlinge des Acroleïns, über Metacroleïn und Elaldehyd.

Von *A. Geuther.*

(Jen. Zeitschr. f. Medicin u. s. w. 1. 265).

I. *Acroleïn und Phosphorsuperchlorid.*

Bei der Einwirkung von Acroleïn auf Phosphorsuperchlorid entsteht, wie Geuther und Hübner[1]) früher gezeigt haben, nicht bloss die eine Verbindung, welche sie damals im reinen Zustande dargestellt und *Acroleïnchlorid* (Sdp. 84,°5) genannt haben, sondern noch höher

1) Ann. Chem. und Pharm. Bd. 114, 37 und 42.

siedende Producte, von welchen einem sie es wahrscheinlich machten, dass dasselbe die nämliche Zusammensetzung, wie das Acroleïnchlorid besitze. Um über diese Verhältnisse Klarheit zu erhalten, wurden grössere Mengen Acroleïn der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid unterworfen und danach, da es früher geschienen hatte als wenn bei der nachherigen Destillation eine Zersetzung der höher siedenden Producte einträte, das jedesmal entstehende flüssige Gemisch von Phosphoroxychlorid und den Chlorverbindungen in kleinen Portionen mit viel Wasser wiederholt durchgeschüttelt, und nebenbei durch Abkühlung jede beträchtliche Erwärmung vermieden. Das abgeschiedene Oel wurde, nachdem durch oftmaliges wiederholtes Waschen mit neuen Portionen Wassers die völlige Entfernung des Phorphoroxychlorids erreicht war, über Chlorcalcium entwässert und dann der Destillation unterworfen. Das Thermometer stieg zunächst auf 84^0 und von da allmählich bis gegen 180^0; zuletzt trat Bräunung in der Retorte unter Chlorwasserstoffentwickelung ein. Das Destillat wurde nun durch sehr häufige Fractionen in die es enthaltenden bestimmten Verbindungen zu zerlegen gesucht, nachdem das niedrigst siedende Product, das Acroleïnchlorid entfernt worden war.

Die zwischen 100^0 und 120^0 übergehende beträchtliche Menge wurde für sich weiter fractionirt und der bei 102^0 siedende Theil analysirt. Die davon erhaltenen analytischen Werthe stimmen mit der Formel: $C_3 H_4 Cl_2$ überein, so dass dieser Siedepunkt, als der der reinen Verbindung zu betrachten ist.

Nachdem so mit Sicherheit festgestellt war, dass die bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Acroleïn neben dem bei 84^0,5 siedenden Acroleïnchlorid nahezu in gleicher Menge entstehende, bei 102^0 siedende Verbindung, die nämliche Zusammensetzung wie jenes besitzt, entstand die Frage nach der wahren Natur derselben. Es lag nahe, Beziehungen zwischen den beiden zu vermuthen, wie sie für das Aldehydchlorid und das Elaylchorür bereits nachgewiesen waren. Die seit der ersten Publication über diesen Gegenstand bekannt gewordenen Untersuchungen Reboul's[1]) haben nun diese Vermuthungen vollkommen bestätigt, indem, wie im Nachfolgenden gezeigt wird, diese Verbindung *identisch* ist mit der

1) Ann. Chem. und Pharm. Supplement-Bd- I, 229.

aus dem Trichlorhydrin erhaltenen, dem *zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycidäther*.

Der Siedepunkt dieser Verbindung liegt, wie bereits oben erwähnt, bei 102°, der des zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycidäthers wird von Reboul 101—102° angegeben, das spec. Gew. dieser Verbindung wurde gefunden bei 9°,5 zu 1,21; Reboul fand es für die seinige bei 20° zu 1,21. Es findet sich bei dieser Verbindung die nämliche geringe Zersetzbarkeit bei der Einwirkung des Lichtes oder durch wiederholte Destillationen. Durch Brom wird der zweifach-chlorwasserstoffsaure Glycidäther ohne Entwickelung von Bromwasserstoff in die bei 220°—224° siedende Verbindung $C^3H^4Cl^2Br^2$ ($C_3H_4Cl_2Br_2$) vom spec. Gew. 2,10 bei 13° übergeführt. Ebenso verhält sich diese Verbindung; das entstehende Produkt besass den Siedepunkt 220—221° das spec. Gew. 2,17 bei 11° und die Zusammensetzung $C^3H^4Cl^2Br^2$ ($C_3H_4Cl_2Br_2$), wie die analytischen Resultate zeigten.

Danach unterliegt es keinem Zweifel, dass diese Verbindung identisch ist mit dem zweifach chlorwasserstoffsauren Glycidäther[1]). Bei einer früheren Arbeit haben Geuther u. Hübner[2]) die Einwirkung von Acroleïnchlorid auf Aethernatron untersucht und dabei zwei verschiedene Produkte erhalten, ein sehr flüchtiges, für das die Chlorbestimmung die Formel C^3H^5Cl(C_3H_5Cl) wahrscheinlich machte und ein zweites, das in viel grösserer Menge entstanden war, welches bei etwa 110° überdestillirte, in Wasser unlöslich war und einen viel niedrigeren Chlorgehalt, als das erstere besass. Ausserdem deutete ein Verlust bei der Analyse einen Sauerstoffgehalt desselben an.

Die bei 110° siedende Flüssigkeit ist als *chlorwasserstoffsaurer Aethyl-Glycidäther* = $C^5H^9O^2Cl$ (C_5H_9OCl) zu betrachten.

---

1) Damit identisch ist sicherlich auch die von Berthelot und de Luca (Annal. de chim. et de phys. Ser. LII. p. 438) mit dem Namen „*Epidichlorhydrin*" belegte Verbindung. So wie sie von den beiden Chemikern untersucht wurde, war sie noch sehr mit dem chlorreicheren Trichlorhydrin verunreinigt, wie die Resultate ihrer Analysen zeigen und woraus sich auch der „gegen 120°" liegende Siedepunkt erklärt (man vergleiche oben). Das Epidichlorhydrin ist zweifach-chlorwasserstoffsaurer Glycidäther, sowie das Epichlorhydrin nach Reboul einfach-chlorwasserstoffsaurer Glycidäther ist.

2) Ann. Chem. und Pharm. Bd. 114, 39.

Dass der Verbindung diese Formel zukommt, zeigen die in der früheren Abhandlung mitgetheilten Analysen.

In Uebereinstimmung damit steht weiter die dort ebenfalls angeführte Beobachtung, dass diese Verbindung mit Aethernatron im Ueberschuss und im verschlossenen Rohr bei 100° behandelt, neue Mengen Kochsalz abschied und dass beim nachherigen Verdünnen mit Wasser keine Oelabscheidung mehr stattfand. Sie war dadurch, wie die Analyse der mit Aethernatron dargestellten vorigen Verbindung schon andeutet, offenbar in *Diäthyl-Glycidäther* $= C^7H^{14}O^4$ $(C_7H_{14}O_2)$ übergegangen, für welche Substanz eine Löslichkeit in Wasser erwartet werden kann, da dieselbe schon bei dem Monäthyl-Glycidäther von Reboul[1]) beobachtet worden ist. Man besitzt demnach auch im *Acroleïnchlorid*, wie natürlich auch im zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycidäther ein Material zur Darstellung *gemischter Glycidverbindungen*.

Nachdem diese Beziehungen niedergeschrieben waren, erschien die Dissertation Aronstein's (Göttingen 1864), worin sich eine Wiederholung der von Hübner und Geuther früher untersuchten Einwirkung der alkohol. Kalilösung resp. des Aethernatrons und zwar mit dem nämlichen Erfolge, verzeichnet findet. Durch Behandeln der zunächst entstehenden Verbindung: $C^5H^9ClO^2$ (C_5H_9ClO) mit überschüssigem Aethernatron gelang es Aronstein in der That die Verbindung: $C^7H^{14}O^4$ $(C_7H_{14}O_2)$ mit einem zwischen 140—145° liegenden Siedepunkt zu erhalten. Wenn das nun mit dem Obengesagten völlig übereinstimmt, so weicht doch Aronstein's Auffassungsweise dieser Verbindungen wesentlich davon ab. Er glaubt in den beiden Abkömmlingen des Acroleïnchlorids noch den Typus des *Acroleïns* annehmen zu müssen und meint, dass die erstere eine Verbindung des Acroleïns mit dem Chloräthyl oder wahrscheinlicher (?) ein gemischtes Acetal sei und die zweite das wahre Aethylacetal des Acroleïns darstelle, während oben beide Verbindungen dem Typus des Glycidalkohols zugerechnet werden. Dass solche der Auffassungsweise Aronstein's entsprechende Verbindungen existiren, wird nicht geläugnet; die hier in Betracht gezogenen Verbindungen aber müssen, nach dem, was im vorhergehenden über den leichten Ueber-

1) Ann. Chem. und Pharm. Supplement-Bd. I, 237.

gang des Acroleïns und Acroleïnchlorids in Glycidverbindungen mitgetheilt wurde, sowie nach dem, was Alsberg [1]) über die directe Bildung von Glycerinverbindungen aus dem Acroleïn gelehrt hat, sowie endlich nach dem hohen Siedepunkt der Verbindung: $C^7H^{14}O^4$ ($C_7H_{14}O_2$) als gemischte Glycidverbindungen betrachtet werden. Aus einer Vergleichung der Siedepunkte entsprechender Verbindungen berechnet sich nämlich der Siedepunkt des Aethylacetals vom Acroleïn (Acrylal) zu 129°, der des Diäthylglycidäthers zu 143°, wie er auch beobachtet worden ist:

	Siedepunkt			Siedepunkt	
Aldehydchlorid:	59°	. . . .	Acroleïnchlorid:	84°	. . . D = 25°
	D = 45°			D = 45°	
Acetal:	104°	. . . .	Acrylal	129°	. . . D = 25°

Elaylchlorür:	82°,5	2fachchlorw. Glycidäther:	102°	. . . D = 19°,5
	D = 41°		D = 41°	
Diäthylglycoläther:	123°,5	Diäthylglycidäther:	143°	. . . D = 19°,5

Ein Versuch mit zweifach-chlorwasserstoffsaurem Glycidäther wird leicht vollkommene Entscheidung bringen können.

Kehren wir nun zurück zu dem über 120° siedenden Theil des ursprünglichen Productes. Es wurde das durch wiederholte Fractionen [2]) erhaltene zwischen 152 und 156° siedende Produkt der Analyse unterworfen.

Die Analyse und der Siedepunkt kennzeichneten die Substanz als *Trichlorhydrin* $C^3H^5Cl^3$ ($C_3H_5Cl_3$). Das Trichlorhydrin geht bei der Behandlung mit Kalihydrat, wie Reboul gezeigt hat, in zweifach-chlorwasserstoffsauren Glycidäther über, ebenso verhält sich diese Verbindung. Nach Berthelot [3]) verwandelt sich das Trichlorhydrin „während einiger Stunden mit Wasser und Silberoxyd auf 100° erhitzt“ in Glycerin. Der Versuch wurde auch mit dieser Verbindung und zwar so angestellt, dass dieselbe mit Silberoxyd und dem mehrfachen ihres Volums Wasser im verschlossenen Rohr während 6 Stunden auf 100° er-

1) Diese Zeitschrift. Bd. I. Heft 2, 158.

2) Es gelingt nur sehr schwer eine genügende Trennung. Geringe Mengen von zweifach-chlorwasserstoffsaurem Glycidäther bewirken, dass die grösste Menge immer wieder zwischen 144 und 150° über destillirt.

3) Chimie organ. fondée sur la synthèse. Paris 1860. T. II. 120.

hitzt wurde. Das Rohr hatte sich zum Theil versilbert; nach dem Oeffnen desselben, wobei sich kein Druck im Innern bemerkbar machte, wurde der Inhalt filtrirt und die durchgelaufene Flüssigkeit, welche einen *süssen Geschmack* besass, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Es waren also geringe Mengen eines leicht reducirbaren Silbersalzes, neben Chlorsilber und metall. Silber entstanden, aber *keine* nachweisbaren Mengen *Glycerin*, und der süsse Geschmack rührte von der unveränderten Verbindung her, die in geringer Menge in Wasser löslich ist und ihm dabei diesen Geschmack ertheilt.

Da man nirgends in den verschiedenen Abhandlungen Berthelot's über die Art seines Verfahrens aus Trichlorhydrin, Silberoxyd und Wasser Glycerin zu erzeugen, nähere Angaben gefunden habt, so wiederholte man mit aus *Glycerin dargestelltem* Trichlorhydrin den Versuch, und zwar in *ganz der nämlichen Weise*, wie oben angegeben wurde. Das Resultat war *ganz das nämliche*, wie im vorigen Versuche: es war *keine Spur von Glycerin* nachzuweisen. Demnach kann die obenerwähnte Angabe Berthelot's *nicht* bestätigt werden.

Weiter war es das Verhalten des Natriums zum Trichlorhydrin, welches mit dem zu dieser Verbindung verglichen wurde. Dabei entsteht, wie dort, so auch hier, jener an seinem ausgesprochenen Rettiggeruch erkennbare Kohlenwasserstoff, das *Allyl*.

Was nun die Bildung des Trichlorhydrins bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Acroleïn betrifft, so ist dieselbe abhängig von der Gegenwart von Salzsäure. Diese aber ist immer, wenn auch nur in geringer Menge vorhanden durch die zersetzende Einwirkung, welche die nie ganz auszuschliessende atmosphärische Feuchtigkeit auf das Phosphorsuperchlorid äussert. Man kann ferner auch an eine spätere Entstehung des Trichlorhydrins bei der Zersetzung des entstandenen, Phosphoroxychlorid enthaltenden Produktes mit Wasser denken, da der zweifach-chlorwasserstoffsaure Glycidäther nach Reboul mit Chlorwasserstoffsäure zusammen Trichlorhydrin bildet. Vielleicht findet thatsächlich Beides statt.

II. *Salzsaures Acroleïn und Phosphorsuperchlorid.*

Als die geeignetste Verbindung, um das Acroleïn in Trichlorhydrin überzuführen, erschien danach das salzsaure Acroleïn. Zur Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf dasselbe wurde in einer Retorte, deren Hals in die Höhe gerichtet war, zu 1 Mgt. des ersteren 1 Mgt. der letzteren Verbindung $C^3H^4O^2,HCl$ (C_3H_4OHCl)

im wasserfreien Zustande gebracht. Da in der Kälte nur höchst geringe Einwirkung stattfand, wurde allmählich im Wasserbade erwärmt. Unter Verflüssigung des Retorteninhaltes findet eine reichliche Entwickelung von Salzsäure statt. Nach beendeter Einwirkung wurde das Produkt in kleinen Mengen zu viel Wasser gefügt, damit durchgeschüttelt und durch wiederholtes Waschen vollständig vom Phosphoroxychlorid befreit. Der Siedepunkt der über Chlorcalcium getrockneten Substanz ging verhältnissmässig rasch auf 130° und von da an bis 150° destillirte Alles bis auf einen geringen, in der Retorte verbleibenden, bräunlich gefärbten und bei weiterem Erhitzen sich unter Salzsäureentwickelung zersetzenden ölförmigen Rückstand über. Von dem bis 150° übergegangenen Destillat wurde zunächst der geringe Theil des niedrigsiedenden Produktes durch wiederholte fractionirte Destillation zu entfernen und dann aus dem höher siedenden Theil die davon freie Verbindung darzustellen gesucht. Das letztere gelang nur ausserordentlich schwer; die grösste Menge destillirte immer mit etwas niedrig siedender Verbindung noch zusammen unter 150° über.

Die Resultate der Analysen einer bei 144° und einer bei 148° übergegangenen Portion lassen indess über die wahre Zusammensetzung der Substanz keinen Zweifel. Sie besitzt in der That die Formel: $C^3H^5Cl^3$ ($C_3H_5Cl_3$) und ist, wie andere Eigenschaften derselben noch zeigen, ebenfalls *Trichlorhydrin*.

Das spec. Gew. einer bei 150° übergegangenen Portion betrug 1,37 bei 9°,5., während dasselbe für das aus Glycerin dargestellte Trichlorhydrin zu 1,40 bis 8° gefunden wurde.

Gegen Silberoxyd und Wasser bei 100° verhält sich das Product genau so, wie oben vom Trichlorhydrin angegeben worden ist.

III. *Metacroleïn.*

Cartmell und Geuther [1]) haben früher gezeigt, wie bei der Behandlung des salzsauren Acroleïns mit Kalihydrat unter Bildung von Chlorkalium eine schön krystallisirte Verbindung entsteht, welche die nämliche Zusammensetzung, wie das Acroleïn besitzt das Metacroleïn. Bei der Darstellung desselben erleidet ein Theil des angewandten Acroleïns eine weitere Zersetzung, indem es unter Entwickelung von Wasserstoffgas ameisensaures und essigsaures Kali erzeugt. So wurden aus 46 Grm. trocknen salzsauren Acroleïns, gewonnen aus 73,3 Grm. wasserfreien Acroleïns, anstatt 27,7 Grm. nur 21,5 Grm. Metacrolein erhalten. Es wurden Versuche angestellt, um diesen Verlust zu vermeiden, indess ohne Erfolg. Dabei hat sich ergeben, dass man anstatt des Kalihy-

1) Ann. Chem. und Pharm. Bd. 112, 6.

drats nicht Natronhydrat brauchen kann, weil dasselbe erst bei höherer Temperatur einwirkt und diese es ist, welche eine weitere Zersetzung des Acroleïns begünstigt.

Die das Metacroleïn charakterisirenden Eigenschaften sind in jener früheren Abhandlung vollständig mitgetheilt, nur eine jener Angaben, nämlich die, dass es leichter als Wasser sei, ist hier zu berichtigen. Es ist in der That etwas schwerer, sein spec. Gew. beträgt 1,03 bei 8°. Die Eigenschaft desselben, von Wasser sehr schwer benetzt zu werden, so dass selbst breitere dünne Krystallmassen nur sehr schwer oder gar nicht zum Untersinken zu bringen sind, war die Ursache zu jener früheren Angabe. Dichte Massen sinken leicht unter.

Metacroleïn und Phosphorsuperchlorid. Zu Phosphorsuperchlorid, das sich in einer mit kaltem Wasser umgebenen Retorte befand, wurde soviel Metacroleïn gegeben, dass auf 2 Mgt. Sauerstoff des letzteren 1 Mgt. Phosphorsuperchlorid kam. Es fand eine langsamere und unter geringerer Wärmeentwickelung, als bei gewöhnlichem Acroleïn, verlaufende Einwirkung ohne Chlorwasserstoffentwickelung statt.

Der Retorteninhalt wurde nach Beendigung der Reaction, die zuletzt durch gelindes Erwärmen unterstützt wurde, in kleinen Portionen zu viel Wasser gegeben und damit geschüttelt. Das nach vollkommenem Waschen über Chlorcalcium getrocknete ölförmige Product zeigte bei der Destillation genau die nämlichen Siedepunktsverhältnisse, wie das aus dem gewöhnlichen Acroleïn dargestellte. Es begann etwas über 80° zu sieden, während das Thermometer langsam bis 130°, dann rascher bis gegen 160° stieg. Durch Rectification wurde als das flüchtigste Product ein bei 84°,5 siedender Theil, also gewöhnliches *Acroleïnchlorid* erhalten. Von dem höher siedenden Theil wurde, da es wichtig war zu erfahren, ob auch der bei 102° siedende *zweifach-chlorwasserstoffsaure Glycidäther* mit entstanden sei, die zwischen 100 und 110° übergehende, nicht unbeträchtliche Portion für sich gesammelt und nach einer wiederholten Rectification der zwischen 102—108° destillirende Theil zu einer Chlorbestimmung verwandt. Diese führte zur Formel: $C^3 H^4 Cl^2$ ($C_3 H_4 Cl_2$). Das *Metacroleïn* liefert demnach bei der Behandlung mit Phosphorsuperchlorid die *nämlichen Producte, wie gewöhnliches Acroleïn.*

Metacroleïn und Essigsäureanhydrid. Metacroleïn wurde mit soviel wasserfreier Essigsäure, dass auf 1 Mgt. Sauerstoff im Acroleïn etwas mehr als 1 Mgt. Anhydrid ($C^2 H^3 O^3$) kam, in ein Rohr eingeschlossen. Schon in der Kälte löst sich das erstere leicht in der Säure auf. Während 6 Stunden wurde nun das Gemische auf 150° erhitzt und dann mit dem Rohrinhalt, welcher

Acroleïngeruch besass, weiter verfahren, wie bei der Darstellung des zweifach-essigsauren Acroleïns. Das zurückbleibende, genügend gewaschene Oel gab sich durch den Siedepunkt von 180°, durch den eigenthümlichen Geruch, sowie durch seine Zersetzungsproducte als *zweifach-essigsaures Acroleïn* zu erkennen.

Metacroleïn und Ammoniak vereinigen sich nicht.

IV. *Elaldehyd.*

Elaldehyd und Phosphorsuperchlorid. Lässt man zu Phosphorsuperchlorid, das sich in einer mit kaltem Wasser umgebenen Retorte befindet, allmählich so viel Elaldehyd fliessen, dass auf 2 Mgt. Sauerstoff im letzteren 1 Mgt. Phosphorsuperchlorid kommt, so findet unter Wärmeentwickelung (die weit geringer ist, als bei gewöhnlichem Aldehyd) eine ruhig verlaufende Einwirkung statt, ohne Chlorwasserstoffentwicklung. Der flüssige Retorteninhalt wurde destillirt und das bis 100° Uebergehende für sich aufgefangen, mit viel kaltem Wasser wiederholt gewaschen, über Chlorcalcium entwässert und destillirt. Es bestand nur aus dem bei 58°7 siedenden *Aldehydchlorid*, wie eine damit vorgenommene Chlorbestimmung noch weiter zeigte.

Ausser dieser Verbindung war nur Phosphoroxychlorid entstanden, so dass also auch der Elaldehyd sich hier vollkommen wie gewöhnlicher Aldehyd verhält.

Elaldehyd und Essigsäureanhydrid. Elaldehyd wurde mit so viel wasserfreier Essigsäure $C^2H^3O^3$, dass auf 2 Mgt. Sauerstoff im ersteren etwas mehr als 2 Mgt. Anhydrid kamen, in ein Rohr eingeschlossen und längere Zeit auf 160° erhitzt. Nach dem Waschen mit Wasser blieb eine ölige Flüssigkeit zurück, welche über Chlorcalcium entwässert den Siedepunkt und die sonstigen Eigenschaften des *zweifach-essigsauren Aldehyds* zeigte. Der Elaldehyd, welcher für sich beim Erhitzen auf 200° nicht verändert wird, giebt also hierbei die Verbindung des gewöhnlichen Aldehyds. Das spec. Gewicht des zweifach-essigsauren Aldehyds (mit gewöhnl. Aldehyd dargestellt) hat sich bei 10° zu 1,07 ergeben.

Elaldehyd und Ammoniak. Elaldehyd wurde mit dem mehrfachen Volum conc. wässrigem Ammoniak in ein Rohr eingeschlossen und während mehrer Tage auf 100° erhitzt. Da keine Veränderung eingetreten war, wurde die Temperatur während längerer Zeit auf 160° gesteigert. Aber auch da fand nicht die geringste Wechselwirkung statt.

Eine Vergleichung des Verhaltens vom Metacroleïn und Elaldehyd in den erwähnten Fällen lehrt also, dass beide sich vollkommen gleich verhalten, indem sie mit Phosphorsuperchlorid und Essigsäureanhydrid die nämlichen Producte, wie das Acroleïn und der Aldehyd liefern, durch Ammoniak aber nicht verändert werden.

Ueber einige Verbindungen aus dem Acrolein.

Von Dr. *L. Aronstein.*

Das Acrolein, das zu den folgenden Versuchen diente, wurde nach der von Redtenbacher angegebenen, von Geuther, Hübner und Claus verbesserten Methode aus Glycerin und saurem schwefelsaurem Kali dargestellt. Dabei aber die Vorsicht gebraucht möglichst *wasserfreies* Material anzuwenden, und eine durch eine *Kältemischung* abgekühlte Vorlage mit *viel Chlorcalcium* vorzulegen. Es wurde dadurch eine Erhöhung der Ausbeute bewirkt, und bei gutem Kühlen die unangenehme Einwirkung des Acroleindampfes auf die Augen vermieden.

Einwirkung von alkoholischer Kalilauge und Natriumalkoholat auf Acroleinchlorid. Hübner und Geuther waren bei ihren Untersuchungen über denselben Gegenstand wegen Mangels an Material zu keinem bestimmten Resultate gekommen [1]). Ich wiederholte diese Versuche, da sich erwarten liess, dass einmal analog der von Geuther und Wurtz beobachteten Bildung von Vinylchlorür aus Aldehy'chlorid, sich hier ein Chlorid C^3H^3Cl bilden würde, dass aber auch eine Bildung von Acroleinacetal stattfinden könne, wie Wurtz aus dem Aldehydbromid mit Natriumalkoholat das gewöhnliche Acetal dargestellt hat. Acroleinchlorid wurde mit alkoholischer Kalilauge in zugeschmolzenen Röhren im Luftbade auf 130° so lange erhitzt, bis keine vermehrte Ausscheidung von Chlorkalium erfolgte. Aus dem Röhreninhalt wurde durch Abscheidung mittelst einer wässrigen Chlorcalciumlösung eine lauchartig riechende Flüssigkeit erhalten, die durch fractionnirte Destillation in zwei Produkte zerlegt wurde. Zwischen 50 und 60° ging eine ganz geringe Menge einer Flüssigkeit über, für die eine Chlorbestimmung die Formel C^3H^3Cl sehr wahrscheinlich machte, während

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 114, 35.

zwischen 115 und 120⁰, der grösste Theil des Oels überdestillirte. Die Analyse ergab für diesen Körper die Formel C^5H^7ClO. Die Bildung desselben ist leicht erklärbar. Durch die weingeistige Kalilauge wurde dem Acroleinchlorid ein Atom Chlor genommen und die Gruppe C^2H^5O eingeführt, so dass hier aber ein gemischtes Acetal entstanden ist von der Formel $\overset{''}{C^3H^4}\left\{\begin{matrix}Cl \\ C^2H^5O\end{matrix}\right.$

Nach einer andern Betrachtungsweise konnte man ihn als eine Verbindung von Acrolein mit Aethylchlorid ansehn. Ein Versuch, den ich anstellte, um das Acrolein mit dem Aethylchlorid direct zu vereinigen, ergab jedoch ein negatives Resultat. Meine zuerst ausgesprochene Ansicht von der Constitution dieses Körpers erhält auch Bestätigung durch die Resultate, die ich erhielt bei der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Acroleinchlorid. Wenn diese Körper in zugeschmolzenen Röhren auf 120⁰ 24 Stunden lang erhitzt werden, so resultirt eine lauchartig riechende Flüssigkeit, aus der durch wiederholte Rectification ein zwischen 140—145⁰ übergehendes Liquidum erhalten wird, dem die Formel des *Acroleinacetals* $\overset{''}{C^3H^4}\left\{\begin{matrix}C^2H^5O \\ C^2H^5O\end{matrix}\right.$ zukommt. Das gewöhnliche Acetal ist von Wurtz als verschieden von dem isomeren Diäthylglycol erkannt. Eine gleich interessante Beziehung würde sich wahrscheinlich herausstellen zwischen dem Acroleinacetal und dem Diäthyläther des noch nicht dargestellten Allylglycols. Vielleicht ist der von Reboul beschriebene zweifach chlorwasserstoffsaure Glycidäther der Bichloräther des Allylglycols, und würde eine Behandlung desselben mit Natriumalcoholat den entsprechenden Diäthyläther geben.

Einwirkung des Broms auf Acrolein. Redtenbacher liess Brom auf Acrolein einwirken, und erhielt einen öligen Körper, den er nicht weiter untersuchte. Eine Wiederholung dieses Versuchs erschien schon deshalb interessant, weil hier möglicher Weise, entsprechend der Einwirkung des Chlors auf gewöhnliches Aldehyd Acrylbromid entstanden sein konnte, der dann den Ausgangspunkt für die Darstellung vieler Verbindungen der Acrylsäure gebildet haben würde. Es war aber auch eine andere Möglichkeit vorhanden, die aus der ungesättigten Natur des Acroleins entsprang.

Nach dem von Kekulé aufgestellten Gesetz der Atomigkeit des Kohlenstoffs kann das Acrolein, je nachdem man es als $\overset{8}{C}{}^3\acute{H}\acute{H}\acute{H}\acute{H}\overset{''}{\Theta}$ oder als $\overset{8}{C}{}^3\acute{H}\acute{H}\acute{H}\underset{H}{\acute{\Theta}}$ betrachten will, noch zwei oder vier Verwandtschaftseinheiten aufnehmen, und so konnten hier Körper von der Zusammensetzung $C^3H^4\Theta Br^4$ oder $C^3H^4\Theta Br^2$ entstanden sein. Der Versuch bestätigte nun die letzte Vermuthung.

Das Brom wirkt sehr heftig auf das Acrolein, und man muss deshalb die Einwirkung in einer von einer Kältemischung umgebenen Retorte mit aufsteigendem Kühler vor sich gehen lassen. Es entweichen nur Spuren von Bromwasserstoffsäure. Das entstandene Product, ein dickflüssiges gelbes Liquidum, siedet zwischen 130 und 150⁰ unter starker Zersetzung und Entweichen von Bromwasserstoffsäure. Die Analysen der Producte gaben ungenaue Resultate, doch deuteten sie darauf hin, dass hier eine directe Addition von Br^2 stattgefunden haben müsse. Auch reichte für eine bestimmte Menge Acrolein die nach dieser Formel berechnete Menge von Brom fast genau aus, um das Acrolein vollständig in den neuen Körper zu verwandeln.

Die Zusammensetzung desselben liess verschiedene Vermuthungen über seine Natur zu. Die Erwägung dass das neue Product das Bromid der Brompropionsäure sein könne, leitete mich zu dem Versuch, es mit absolutem Alkohol zu behandeln, um so den Aether der Brompropionsäure zu erhalten. Bei der Vermischung beider Flüssigkeiten wurde keine Bildung von Bromäthyl bemerkt, obschon etwas Erwärmung eintrat. Die resultirende Flüssigkeit destillirte von 80 — 130^0, wo nur Alkohol und Bromwasserstoffsäure überging, und von 130 — 160^0 wo unter grosser Zersetzung eine Flüssigkeit erhalten wurde von dem Aussehn der ursprünglichen Bromproducte. Dasselbe wurde nochmal destillirt und der zwischen 140 und 150^0 übergegangene Theil gab bei der Analyse Zahlen die auf die Formel $C^3H^4\Theta Br^2$ schliessen liessen.

Eine zweite Möglichkeit, die allerdings weniger Wahrscheinlichkeit hatte, war die, dass hier ein gebromter Allylalkohol entstanden. Versuche durch Reduction mit Natriumamalgam, Allylalkohol zu erzeugen, hatten jedoch ein negatives Resultat. Der

grösste Theil der Substanz wurde in eine zähe harzige Masse verwandelt.

Drittens konnte hier noch analog dem von Kündig dargestellten gechlorten Valeraldehyd ein gebromtes Propylaldehyd entstanden sein. Gechlortes Valeralaldehyd ist ebenfalls ein dickflüssiges, nicht ohne Zersetzung destillirbares Liquidum, das mit sauren schwefligsauren Alcalien geringe Mengen krystallisirter Verbindungen giebt. Das getrennte Produkt wurde mit einer gesättigten Lösung sauren schwefligsauren Kalis erwärmt und längere Zeit stehen gelassen. Es schieden sich nach einiger Zeit nur ganz geringe Mengen von Krystallen aus, die jedoch nicht zur Untersuchung hinreichten. Ich glaube aber trotzdem, dass diese Ansicht über die Constitution des Körpers die grösste Wahrscheinlichkeit hat, da das Verbindungsvermögen der Aldehyde mit sauren schwefligsauren Alkalien überhaupt abnimmt, je mehr Chlor oder Brom in die Verbindung eintritt. Jedenfalls werden weitere Untersuchungen, mit denen ich beschäftigt bin, über die Natur des Körpers besseren Aufschluss geben.

Die Einwirkung des Chlors auf das Acrolein entspricht der des Broms. Das Chlorgas wurde heftig verschluckt, und nur eine geringe Salzsäureentwicklung beobachtet. Nach Beendigung der Reaction, war das Acrolein in eine weisse dicke Flüssigkeit verwandelt, die bei längerem Stehen ihre Farbe veränderte, anfangs hellgrün, dann dunkelgrün bis schwarz wurde, und dabei immer eine dickere Consistenz annahm. Bei Berührung mit kaltem Wasser verwandelte sie sich in einen weissen zähen Körper, mit sauren schwefligsauren Alkalien gab sie Spuren von Krystallen. Ein Versuch eine kleine Menge zu destilliren misslang da sofort eine starke Zersetzung eintrat.

Die Flüssigkeit wurde nun mit absolutem Alkohol zusammengebracht. Es trat eine ziemlich starke Erwärmung ein, und mit Wasser wurde jetzt ein verhältnissmässig leichtflüssiges Oel ausgeschieden, das mehrere Mal mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt wurde. Auch diese Flüssigkeit destillirte nicht ohne Zersetzung, doch wurde zwischen 150—155°, wo das Thermometer eine ziemlich constante Temperatur zeigte

eine klare Flüssigkeit aufgefangen, für die die Analyse die Formel $C^3H^4OCl^2C^2H^6O$ ergab.

Kekulé sprach, gestützt auf die von ihm bewerkstelligte Ueberführung der Crotonsäure in Buttersäure, zuerst aus, dass die Acrylsäure im Stande sei, direct zwei Atome Wasserstoff aufzunehmen. Linnemann führte diese Addition aus, indem er durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf wässrige Acrylsäure, Propionsäure erhielt; aus dem Acrolein stellte derselbe auf dieselbe Weise durch directe Addition von 4H den Propylalkohol dar. Das Verhalten des Acroleins gegen Brom und Chlor schliesst sich nun diesen Beobachtungen an. Beide Elemente lagern sich zu zwei Atomen direct an das Acrolein, die entstehenden Verbindungen sind aber noch immer ungesättigt, und vereinigen sich daher direct mit einem Molekül Alkohol, das beim gebromten Acrolein weniger fest gebunden ist, als beim gechlorten. — Ich bin damit beschäftigt, die Eigenschaften aller dieser Verbindungen genauer zu untersuchen.

Das Cyan verbindet sich nicht direct mit dem Acrolein, es beschleunigt nur beim längeren Durchleiten das Verharzen desselben.

Verhalten des Acroleins gegen Acetylchlorid. Simpson hatte 1 Atom Aldehyd mit 1 Atom Acetylchlorid vereinigt. Vom Acrolein war ein ähnliches Verhalten zu erwarten. Aus der Natur des Acroleins, die es in den Stand setzt, zwei und auch vier einatomige Bestandtheile noch aufzunehmen, entspringen jedoch zwei Möglichkeiten, dass es sich entweder mit *einem* oder *zwei* Molecülen Acetylchlorid verbinde.

Acrolein wurde mit der zwei Molecülen entsprechenden Menge Acetylchlorid in einem verschlossenen Rohr im Wasserbade 6 Stunden erhitzt. Die entstandene Flüssigkeit roch nicht mehr nach Acrolein, sie sank in Wasser zu Boden, und wurde, wenn man sie langsam hineintropfen und nicht zu lange mit dem Wasser in Berührung liess, von demselben nicht zersetzt. Sie wurde mehrere Male mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Bei 140—145° ging ein klares Liquidum über, das jedoch nicht frei von Zersetzungsprodukten, nämlich Acetylchlorid und Acrolein war, von denen es nur durch sorgfältiges Waschen

mit Wasser befreit werden konnte. Die Analyse der Flüssigkeit ergab für dieselbe die Formel $C^3H^4O + 2(C^2H^3OCl)$.

Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Verbindung mit der des von Hübner und Geuther dargestellten Acroleinessigsäureanhydrids $C^3H^4O + \left.\begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\right\} O$ so kann es auffällig erscheinen, dass hier zwei Atome Acetylchlorid, und dort nur ein Atom Essigsäureanhydrid sich mit dem Acrolein vereinigen. Das Auffällige verschwindet aber, wenn man das Essigsaureunhydrid durch einen zweiatomigen $\overset{\prime\prime}{O}$ und zwei einatomige Bestandtheile C^2H^3O zusammengesetzt betrachtet, und so auch hier sieht, dass das Acrolein zu seiner vollständigen Sättigung vier einatomige Bestandtheile aufnehmen muss.

Das Acroleinacetylchlorid siedet zwischen 140 und 145° unter theilweiser Regenerirung der ursprünglichen Bestandtheile, es ist schwerer als Wasser, und wird von diesem langsam in der Kälte, und rasch in der Wärme zu Essigsäure, Salzsäure und Acrolein zersetzt.

Verhalten des Acroleins zu Benzoylchlorid. Eine dem Acroleinacetylchlorid analoge Verbindung des Acroleins mit Benzoylchlorid zu erhalten, ist mir nicht gelungen. Beim Erhitzen beider Substanzen im zugeschmolzenen Rohre fand eine weitergehende Zersetzung statt, indem sich unter Entweichen von HCl und H, und unter Abscheidung von Kohle Benzoesäurehydrat bildete.

Diese Arbeit wurde im academischen Laboratorium in Göttingen gemacht. Ich sage Herrn Dr. Hübner für den Rath und die freundliche Unterstützung, die er mir bei derselben zu Theil werden liess, meinen herzlichen Dank.

Neue Bildungsweise des Diäthylchlorhydrins.

Von *M. Alsberg.*

(Jen. Zeitschr. f. Medicin. 1, 407).

Wird Acrolein mit dem doppelten Volum an absolutem Alkohol gemischt und leitet man unter stetem Abkühlen trocknes

Salzsäuregas ein, so scheidet sich eine dicke, zu Boden sinkende Flüssigkeit ab. Man fährt mit dem Einleiten der Salzsäure so lange fort, als sich noch Oeltropfen abscheiden, indem man Sorge trägt, das Einleitungsrohr immer nur bis auf die Oberfläche der untern Schicht gehen zu lassen. Die Beendigung des Processes wird leicht daran erkannt, dass die Flüssigkeit sich in zwei Schichten gesondert hat. Die obere besteht aus wässrigem Alkohol, welchen man weghebt, die untere wird zur Entfernung der absorbirten Salzsäure rasch mit Wasser gewaschen, jedoch nicht zu lange, weil sie dadurch zersetzt wird und mit Chlorcalcium getrocknet. Sie besitzt die Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} C^3H^2HOHO \\ 2(C^2H^4HO) \end{matrix} HCl \ (C_3H_5 \ . \ \underset{C_2H_5}{\overset{\Theta}{\smile}} \ . \ \underset{C_2H_5}{\overset{\Theta}{\smile}} \ . \ Cl)$$ [1]).

Das auf die angegebene Weise dargestellte Diäthylchlorhydrin besitzt einen eigenthümlich süsslich-ätherischen Geruch und bei 10,5° das spec. Gew. 1, 03. Eine Destillation der Flüssigkeit wurde nicht versucht, denn ehe ich ihre Zusammensetzung kannte, vermuthete ich, sie würde mit dem Aldehydäthylchlorid die leichte Zersetzbarkeit bei höherer Temperatur theilen. Reboul und Lourenço [2]), welche dasselbe durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Glycerin-Diäthyläther erhielten, geben an, es rieche beissend, siede bei 184° und habe bei 17° das spec. Gew. 1,005°.

Kommt der Verbindung wirklich die obige Formel zu, so muss

---

1) Alsberg hat früher (Jena. Zeitschr- f. Med. u. Naturw. 1. Band, 2. Heft. 158) aus Acrolëin und Methyl-, Aethyl- und Amyl-Alkohol unter Zusatz von Essigsäure Glycerintri-, Methyl-, Aethyl- und Amyl-Aether dargestellt und den Triäthylglycerinäther

$$\begin{matrix} C_3H_2HO \ . \ HO \ . \ HO \\ 3(C_2H_4HO) \end{matrix} ; \ \left(C_3H_5 \begin{pmatrix} \Theta \\ C_2H_5 \end{pmatrix}_3 \right)$$

genauer untersucht, dieser ist eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit die bei 186° siedet. Die Verbindung kann auch als eine Vereinigung von Acrolëin mit Aether und Alkohol betrachtet werden:

$$C_3H_4\Theta \ . \ C_2H_5 \ . \ \underset{C_2H_5}{\Theta} \ . \ C_2H_5 \ . \ \underset{H}{\Theta}.$$

Ferner glaubt A. bei der heftigen Einwirkung von Acrolëin auf Natriumalkoholat die Hexacrolsäure v. A. Claus erhalten zu haben. H.

2) Ann. Chem. Pharm. CXIX, 237.

sie bei der Behandlung mit Aethernatron Glycerintriäthyläther liefern (vergl. Reboul und Lourenço a. a. O.). Lässt man zu einer alkoholischen Lösung von Aethernatron aus Acroleïn bereitetes Diäthylchlorhydrin fliessen, so findet eine beträchtliche Ausscheidung von Chlornatrium statt, und der Geruch des Glycerintriäthyläthers tritt auf. Man beobachtet jedoch bald in Uebereinstimmung mit R. und L., dass trotz des Erhitzens bis zum Sieden die Umsetzung keine vollständige ist, weshalb dieselbe durch mehrstündiges Erhitzen im verschlossenen Rohre im Wasserbade vollendet werden muss. Das überschüssige Aethernatron wurde durch Wasser zersetzt, hierauf destillirt und im Destillate der Glycerintriäthyläther durch Chlorcalcium abgeschieden und getrocknet. Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen fielen etwas zu niedrig aus. Siedepunct, spec. Gewicht, Geruch u. s. w. lassen übrigens keinen Zweifel, dass der erhaltene Körper wirklich Glycerintriäthyläther war.

Ueber Evansit, ein neues Mineral.

Von *D. Forbes.*

Philosophical Magazine [4] Vol. 28. November 1864. p. 341.

Herr Brooke Evans aus Birmingham brachte dieses Mineral im Jahre 1855 aus Ungarn mit. Es findet sich dort in einiger Menge als Inkrustation in den Drusenräumen des Brauneisensteins. Man hielt es anfangs für Allophan und unter diesem Namen ist es in viele Sammlungen Englands und Deutschlands vertheilt worden. Die Analysen des Verf.'s stellen jedoch die Eigenthümlichkeit des Minerals fest und nach Herrn Evans, welcher dem Verf. ein Stück zur Untersuchung übergab, benennt es der Verf. *Evansit.*

Das vom Verf. untersuchte Exemplar war bezeichnet als Allophan von Zsetcznik, Gomar Comitat. Es war durchaus amorph, nieren- oder traubenförmig, farblos oder milchweiss, zuweilen mit einem Stich ins gelbe oder blaue Strichweiss. Durchsichtig bis durchscheinend. Glas- oder Wachsglanz. Sehr bröcklich. Bruch: halbmuschelig und glänzend.

Härte 3,5 bis 4. Specif. Gewicht bei 15,5° im Mittel = 1,939 (Spec. Gew. des weissen durchsichtigen Minerals = 1,822 und = 1,872, dasjenige des blassgelben Minerals = 2,099 und des halbundurchsichtigen = 1,965.) In einer Röhre erhitzt entwickelt der Evansit sofort Wasser, decrepitirt, giebt bei starker Hitze noch mehr Wasser aus und lässt einen pulvrigen, milchweissen Rückstand. Das entwickelte Wasser reagiert neutral. Zwischen Platinspitzen erhitzt, schwillt das Mineral leicht an, wird milchweiss und zeigt dann unter der Lupe zahlreiche Risse. Unschmelzbar. Scheint die Flamme sehr schwach blaugrün zu färben. Nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure tritt diese Reaction aber viel deutlicher hervor. Mit Kobaltsolution geglüht, wird es tief blau. Löst sich leicht in Borax und phosphorsaurem Natron[1]) zu im Oxydations- und Reductionsfeuer farblosem Glase, das auch beim Erkalten farblos blieb. Die gelben Stücke gaben nur eine schwache Eisenreaktion. In seltenen Fällen zeigten sich Spuren von Kieselerde.

Das Mineral löst sich vollkommen in Säuren. Es enthält kein Fluor. Seine Bestandtheile sind Thonerde, Phosphorsäure und Wasser, denen nur zufällig Kieselerde und Eisen beigemengt sind.

Aus den Analysen berechnet der Verf. die Formel

$$3Al^2O^3PO^5 + 18HO.$$

	Gefunden:			Berechnet für $3Al^2O^3PO^5+18HO$
Wasser	39,29	41,18	39,37	41,89
Phosphorsäure	18,42	19,01	19,73	18,36
Thonerde	40,05	38,36	41,51 [2])	39,75
Unlösliche (Kieselerde)	1,39	1,45 [2])	1,39	—
Verlust	0,85	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00

1) Der Verf. empfiehlt bei Löthrohrversuchen statt des Phosphorsalzes das phosphorsaure Natron anzuwenden, wie man das durch Erhitzen des Phosphorsalzes bis zur völligen Vertreibung des Ammoniaks gewinnt. Dieses Salz schmilzt ruhig, schäumt und spritzt nicht wie Phosphorsalz.

2) Aus dem Verluste bestimmt.

Ueber das Sättigungsvermögen der Elemente.

Von *E. J. Mills.*

Philosophical magazine [4] Band 28. November 1864, p. 364.

Die Basicität eines Radikals wird bekanntlich ausgedrückt durch die Anzahl von Wasserstoffatomen, welche dasselbe aufzunehmen im Stande ist, um ein geschlossenes Molekül zu bilden. So sind die Radikale C^2H^3, C^2H^4, C^2H^5 drei-, zwei- und einwerthig, weil sie 3, 2 und 1 Atom H aufnehmen um in die vollkommen gesättigte Verbindung C^2H^6 überzugehen. Da nicht alle Radikale Wasserstoffverbindungen liefern, so pflegt man zur Bestimmung des Sättigungsvermögens diejenigen Verbindungen derselben in Betracht zu ziehen, in welchen der Wasserstoff durch eine äquivalente Menge eines andern Elementes z. B. Cl, Br, J vertreten ist. Man nimmt hierbei stillschweigend an, dass durch diese Elemente die Sättigung in genau derselben Weise erfolgt wie durch Wasserstoff. Aber offenbar muss man in diesen Fällen nicht bloss die Fähigkeit der Element-Verbindungen vom gleichen Typus zu bilden in Betracht ziehen, sondern auch die *Affinität* derselben für den zu sättigenden Körper. Denn nur, wenn das substituirende Element (z. B. Cl an der Stelle von H) eine Affinität für den ungesättigten Körper hat, wird es überhaupt möglich sein demselben ein Sättigungsvermögen zuzuschreiben, und nur wenn zwei Elemente eine gleich grosse Affinität für diesen Körper besitzen, wird man die Verbindungen derselben mit Letzterem als unter sich analog betrachten können.

Wenn sich ein Radical X mit Chlor, Brom und Jod so verbindet, dass die entstehenden Verbindungen an Beständigkeit allmälig abnehmen, so wird das Sättigungsvermögen von H ausgedrückt sein, durch die grösstmögliche Anzahl von Atomen desjenigen Elements, welches die grösste Affinität zu X hat. Im obigen Fall kann also nur XCl als eine völlig gesättigte Verbindung betrachtet werden. In XBr und noch mehr in XI ist noch einiges Sättigungsvermögen übrig geblieben. Durch die Annahme eines solchen Restes an Sättigungsvermögen lässt sich die Bildung vieler Verbindungen erklären, die sonst ohne Anologie sind. Die Verbindung 3AgCl +

$2AgBr$ z. B. ist längst bekannt. Aus der Löslichkeit des Chlorsilbers in Salzsäure, Chlorkalium und Chlornatrium wird man wohl den Schluss ziehen dürfen, dass Chlorsilber auch mit diesen Körper sich zu verbinden im Stande ist. Stellt man das Doppelsalz zusammen mit den folgenden Salzen:

$$3AgCl + 2AgBr$$
$$AgCl + AgN\Theta^3$$
$$AgI + AgN\Theta^3$$
$$AgBr + HBr$$
$$AgI + 2KI$$
$$AgI + KI$$
$$KI + I$$ [1])

so sieht man, dass der Rest an Sättigungsvermögen in 3 Molekülen AgCl diese 3AgCl zu einer Verbindung mit 2AgBr befähigt. Da aber AgBr sich mit HBr und AgI gar mit 2KI verbinden kann, so folgt daraus, dass AgCl die gesättigtere Verbindung ist.

KCl, NaCl, LiCl werden als geschlossene Moleküle betrachtet und doch bilden sie Hydrate wie:

$$LiCl + H^2\Theta\,(2H^2\Theta\,?)$$
$$NaCl + 2H^2\Theta.$$

Nur KCl verbindet sich nicht mit Wasser. Dieses stimmt aber völlig mit den obigen Betrachtungen überein. Auf dieselbe Ursache dürfte die Existenz vieler Doppelsalze und direkter Anlagerung von Wasser zurückzuführen sein.

Ueber Reduktion und Oxydation des Blutfarbstoffes.

Von *G. G. Stokes* [2]).

Philosophical magazine. Vol. 28. Nr. 190. Nov. 1864. p. 391.

Hoppe's Versuche über die Absorptionslinien des Blutes [3])

---

1) Kann wohl nicht hierher gerechnet werden. Vergl. Jahresbericht f. 1860 p. 94 und für 1861 p. 140. B.

2) Vorgetragen in der royal society am 16. Juni 1864.

3) Virchows Archiv 1862. Bd. 23, p. 446.

dienten dem Verf. zum Ausgangspunkte. Er brachte die zu untersuchenden Flüssigkeiten in Reagenzgläser, stellte letztere hinter einen Spalt, und betrachtete sie durch ein gegen das Auge gehaltenes Prisma. Auf diese Weise konnte er leicht Hoppe's Angaben bestätigt finden, dass der Farbstoff des Blutes nicht angegriffen wird von Ammoniak und kohlensauren Alkalien, aber fast augenblicklich durch Säuren zersetzt wird. Ebenso, nur langsamer wirken fixe Alkalien. Das farbige Zersetzungsprodukt ist identisch mit Lecanu's Hämatin, wie sich aus dem eigenthümlichen Spektrum ergiebt.

Der Verf. benutzte zu seinen Versuchen Schaf- und Ochsenblut. Nach Hoppe zeigt fast alles Blut identische Absorptionsstreifen. Der Verf. liess das Blut gerinnen, spülte das feinzerschnittene Coagulum gut ab und zog es dann mit Wasser aus.

Setzt man zu einer solchen Blutlösung eine Lösung von Eisen-Vitriol, die mit Weinsäure versetzt und dann durch Ammoniak oder Soda alkalisch gemacht worden ist, so ändert sich die Farbe der Lösung in eine purpurrothe um, die in dicken Schichten viel tiefer roth erscheint als vorher. Zugleich verschwinden im Spektrum die beiden charakteristischen Absorptionsstreifen und an ihre Stelle tritt, fast genau an der Stelle des hellen Streifens im früheren Spektrum, ein einziger breiterer Absorptionsstreifen, mit weniger scharf begränzten Kanten. Die Flüssigkeit lässt jetzt das blaue Licht leichter und das grüne Licht schwerer durch als früher.

Setzt man die obige Lösung in flachen Schalen der Luft aus, so wird sie mit Leichtigkeit zum ursprünglichen Farbstoff oxydirt, wie sich aus der Betrachtung des Spektrums ergiebt. Hat man nur wenig vom reducirenden Gemisch angewendet, so lässt sich die Oxydation durch ein blosses Durchschütteln der Flüssigkeit ausführen und dieses abwechselnde Reduciren und Oxydiren beliebig oft wiederholen. Bringt man etwas von der wässrigen Blutlösung mit einer kleinen Menge des reducirenden Gemisches in ein Reagenzglas, so wird sich der obere Theil bald oxydiren und die Flüssigkeit zeigt nun durch das Prisma betrachtet beide Arten von Absorptionsstreifen.

Dass die Wirkung des Eisenoxydulsalzes auf einer *Reduktion* des Blutfarbstoffes beruht, folgt aus dem Verhalten anderer Reduk-

tionsmittel gegen Blut, z. B. Zinnchlorür oder Schwefelammonium. Das Zinnchlorür wirkt bei gewöhnlicher Temperatur etwas langsam, sehr rasch aber beim Erwärmen ein. Ebenso Schwefelammonium, nur scheint hierbei eine secundäre Zersetzung des Farbstoffes einzutreten, da im rothen Ende des Spektrums ein schmaler Streifen auftritt.

Weil *Hämatin* nur ein Zersetzungsprodukt ist, so schlägt der Verf. für den eigentlichen Farbstoff des Blutes den Namen *Cruorin* vor und unterscheidet *scharlachrothes und purpurrothes Cruorin.*

Lässt man den wässrigen Auszug des Blutkuchens in einer verschlossenen Flasche oder auch in einem hohen und schmalen Glase einige Zeit stehen, so färbt er sich dunkler unter Bildung von purpurrothem Cruorin. Schüttelt man dann die Flüssigkeit mit Luft, so bildet sich wieder scharlachrothes Cruorin.

Versetzt man eine Blutlösung mit einer wenig alkalischen, weinsäurehaltigen Lösung eines Zinnoxydulsalzes, so wird das Cruorin rasch reducirt. Beim Schütteln mit Luft oxydirt sich das purpurrothe Cruorin sofort wieder, lässt man aber die Flüssigkeit einige Minuten lang stehen so tritt, wieder eine Reduktion des Cruorin ein und es lässt sich dieser Process so oft wiederholen, bis alles Zinnsalz oxydirt ist. Es scheint also als absorbire das purpurrothe Cruorin den Sauerstoff begieriger als die Zinnlösung.

Versetzt man die Blutlösung mit Essig- oder Weinsäure, so färbt sie sich braunroth und zeigt jetzt ein neues und sehr charakteristisches Spektrum, gebildet durch 3 Absorptionsstreifen. Zur Hervorrufung des Spektrums ist indess eine grössere Menge des Farbstoffes nöthig, als beim Cruorin. Am besten versetzt man den wässrigen Auszug des Blutkuchens mit dem gleichen Volumen Aether und etwas Eisessig. Schüttelt man dann die Flüssigkeit vorsichtig durch, so nimmt der Aether fast den ganzen Gehalt von Farbstoff auf[1]). Die ätherische Lösung zeigt die Absorptionsstreifen sehr schön. Versetzt man sie mit etwas Ammoniak oder Soda, so löst sich

1) Auf folgende Weise werden sich die wesentlichen Bestandtheile der Blutkrystalle wahrscheinlich rein darstellen lassen. Man löst die Blutkrystalle in Eisessig und setzt zur Lösung Aether. Hierdurch wird eine weisse, albuminartige Substanz gefällt, während der Aether alles Hämatin zurückhält.

der Farbstoff leicht in dem Alkali, die Lösung zeigt jetzt aber ein ganz anderes Spektrum wie Cruorin. Demnach wird durch die Wirkung der Säuren der Farbstoff des Blutes zerstört. Es entsteht hierbei *Hämatin*, denn löst man Letzteres in säurehaltigem Alkohol, so erhält man genau dasselbe Spektrum wie oben.

Wie das Cruorin, so ist auch das *Hämatin* der Reduktion und Oxydation fähig. Löst man Hämatin in Ammoniak oder in Soda und setzt die früher benutzte Eisenlösung oder Schwefelammonium hinzu, so zeigt die Flüssigkeit zwei neue Absorptionsstreifen, die Aehnlichkeit mit denen des Cruorins haben, aber im brechbareren Theil des Spektrums liegen. Nach dem Schütteln mit Luft zeigt die Flüssigkeit wieder die ursprünglichen Streifen des Hämatins. Das reducirte Hämatin nennt der Verf. *rothes Hämatin*, da die alkalische Lösung desselben in allen Schichten roth erscheint, während eine solche von gewöhnlichem Hämatin bei immer dickeren Schichten aus gelb, durch grün und braun in roth übergeht. Daher nennt der Verf. dieses Hämatin *braunes Hämatin.*

Wenn man eine mit Ammoniak oder Soda versetzte Lösung von scharlachrothem Cruorin erwärmt oder mit Alkohol versetzt, so bildet sich braunes Hämatin. Fügt man dann der Flüssigkeit etwas Schwefelammonium zu, so treten die charakteristischen Streifen des rothen Hämatins auf. Da scharlachrothes Cruorin leicht durch heisses Wasser, Alkohol, Säuren u. s. w. zersetzt wird, so eignen sich zur Nachweisung von Blut in gerichtlichen Fällen besonders die Absorptionslinien des viel beständigeren Hämatins, namentlich des rothen Hämatins in alkalischer Lösung. Geht man von der Annahme aus, dass arterielles Blut scharlachrothes, venöses Blut aber purpurrothes Cruorin enthält, so liesse sich aus den Eigenschaften des Cruorins das Verhalten des Sauerstoffes zum Blute leicht erklären. Nun zeigen nach Hoppe beiderlei Blutarten dieselben Absorptionsstreifen. Der Verf. vermuthete die Gegenwart der Luft möchte bei diesen Versuchen nicht genügend ausgeschlossen gewesen sein und brachte daher bei Luftabschluss Blut aus der Jugularvene eines lebenden Hundes direkt mit ausgekochtem Wasser zusammen. Das Spektrum der Blutflüssigkeit zeigte indess die Streifen des scharlachrothen Cruorins. Daraus glaubt aber der Verf. keineswegs auf die Abwesenheit des pur-

purrothen Cruorins im Venenblute schliessen zu müssen, sondern nur, dass im vorliegenden Falle das scharlachrothe Cruorin in überwiegender Menge vorhanden war. Aus dem ganzen Verhalten des Cruorins glaubt der Verf. vielmehr den Schluss ziehen zu dürfen, dass venöses Blut etwas purpurrothes Cruorin enthalte, welches beim Durchgange durch die Lungen zu scharlachrothem Cruorin oxydirt wird.

Schüttelt man Blut mit Kohlensäure, so zeigt dasselbe vollkommen das Spektrum des purpurrothen Cruorins. Hier erklärt sich die Reduktion aus der bekannten Eigenschaft der Kohlensäure Sauerstoff aus dem Blute zu verdrängen.

Chrysopikrin identisch mit Vulpinsäure.

Von *W. Stein.*

Nachdem ich meine Arbeit über das Chrysopikrin veröffentlicht hatte, schrieb mir Prof. Strecker, dass dieser Körper der Beschreibung nach wohl Vulpinsäure sein könnte. Da ich nur noch geringe Mengen davon besass, so verschob ich die zur Erörterung dieser Frage erforderlichen Versuche, bis ich mir neues Material verschafft haben würde. — Die Beschaffung der Flechte hat jedoch, wegen ihres Vorkommens an schwer zugänglichen Felsen Schwierigkeiten und deshalb muss ich mich, nachdem bereits Prof. Bolley in Zürich seine Ansicht über das Chrysopikrin veröffentlicht hat, mit Angabe des Folgenden begnügen, was zwar nicht in allen Richtungen vollständig, doch aber hinreichend ist, die Voraussetzung Strecker's zu bestätigen.

1. *Zusammensetzung des Kalisalzes.*

Es wurde in eine kochende alkoholische Kalilösung soviel Chrysopikrin eingetragen, bis ein Theil ungelöst blieb und hierauf filtrirt. Aus dem Filtrate schieden sich citrongelbe Krystalle des Salzes aus, dessen Lösung vollkommen neutral war.

In 100 Theilen sind enthalten:	1	2	3
von der lufttrock. Sbstz.: Wasser	4,74	—	—
von der wasserfr. Sbstz.: Kali	—	12,8	13,0

Strecker[1]) hat in vulpinsaurem Kali 4,8% Wasser und 12,687% Kali gefunden.

Die aus der Kaliverbindung durch Salzsäure abgeschiedene, aus Holzgeist umkrystallisirte Substanz lieferte stark glänzende Krystalle von der Farbe des Jodblei's und war vollkommen aschenfrei. Bei 110° verloren dieselben kein Wasser.

100 Theile enthielten 70,4 Kohlenstoff und 4,3 Wasserstoff.

Die organische Substanz war mithin unverändert in ihrer Zusammensetzung.

2. *Zusammensetzung des Barytsalzes.*

Beim Eintragen von Chrysopikrin in eine holzgeistige kochende Lösung von Barythydrat färbt sich die Flüssigkeit zuerst tief orange und wird bei fortgesetztem Kochen citrongelb.

1.) Aus der orangefarbigen Flüssigkeit schieden sich Krystalle von anderer Zusammensetzung ab, als aus der citrongelbgefärbten; die bei 100° getrocknete Substanz enthielt 16,2% *Baryumoxyd.*

2.) Aus der citrongelben Flüssigkeit wurde durch Kohlensäure der überschüssige Baryt niedergeschlagen. Das Filtrat war vollkommen neutral und schied bei langsamen Verdunsten des Lösungsmittels nadelförmige, seideglänzende, citrongelbe Krystalle ab. Beim Trocknen nahmen dieselben eine orange Färbung an.

In 100 Theilen waren enthalten:

	1.	2.	3.
von der lufttrockenen Substanz: Wasser	14,06	—	—
von der wasserfreien „ : Baryumoxyd	—	18,37	18,76

Strecker fand 14,12% Wasser und

1) 0,1986 bei 100° getrocknete Substanz lieferten ihm 0,0491 kohlensauren Baryt.
2) 0,4107 bei 100° getrocknete Substanz lieferten ihm 0,1092 schwefelsauren Baryt.

Daraus berechnete er für 1) 19,2 und für 2) 19,6% Baryt.

1) Annalen d. Chem. u. Pharm. 113, 59 ff.

Letztere Zahl ist jedoch nicht richtig, denn die gefundene Menge schwefels. Baryt's entspricht nur 17,4% Baryt.

3. *Verhalten des Chrysopikrin's beim Kochen mit gesättigtem Barytwasser.*

Durch fortgesetztes Kochen mit Barytwasser wurde die Bildung von Oxalsäure und einer Säure von den Eigenschaften der Alphatoluylsäure constatirt. Doch konnte, jedenfalls wegen der geringen zum Versuche verwendeten Mengen an Material, das Auftreten von Aethylalkohol nicht erkannt werden.

In neuester Zeit hat auch, wie schon bemerkt, Prof. Bolley[1]) in Zürich die Identität meines Chrysopikrin's mit der Vulpinsäure zu beweisen gesucht, an der wohl nach dem Vorstehenden nicht mehr zu zweifeln ist. Interessant ist jedoch, dass ich diese Säure aus einer Pflanze erhielt, welche von den Botanikern als eine nie, oder doch nur sehr selten zur vollen Entwicklung gelangende Form der Parietaria parietina angesehen wird, welche Pflanze in normalen Verhältnissen die Chrysophansäure hervorbringt.

Hieraus dürfte auf eine nähere Beziehung in der Zusammensetzung der Vulpinsäure und der Chrysophansäure geschlossen werden, die bis jetzt aus den Metamorphosen beider Stoffe noch nicht ersichtlich ist.

Ueber die Zersetzung des oxalsauren Amyläthers durch Natriumamalgam.

Von *H. Gerdemann.*

Löwig hat bekanntlich die merkwürdige Entdeckung gemacht, dass durch Reduktion des Oxaläthers mit Natriumamalgam der Aether der 3-basischen Desoxalsäure gebildet wird. Löwig nimmt an, dass hierbei bloss das Radikal der Oxalsäure reducirt wird, und dass das Alkoholradical an der Zersetzung keinen weiteren Antheil

1) Mittheilungen aus dem chemisch-technischen Laboratorium des Schweizer-Polytechnikums.

nimmt. Wenn man aber die abweichenden Resultate berücksichtigt, welche Löwig erhielt, als er ein Gemenge von Oxaläther und wässrigem Alkohol mit Natriumamalgam behandelte und ebenso Frankland's Versuche über das Verhalten des Oxaläthers gegen Zinkäthyl, so lag die Vermuthung nahe, bei obiger Reaktion möchte auch das Alkoholradikal thätig gewesen sein. Diese Frage musste leicht entschieden werden können durch das Verhalten der andern Aether der Oxalsäure gegen Natriumamalgam. Auf Veranlassung des Herrn Dr. Beilstein habe ich deshalb den oxalsauren Amyläther in dieser Hinsicht untersucht und bin dabei zu Resultaten gekommen, die vollkommen mit der Theorie Löwigs übereinstimmen. Es entsteht durch Reduktion des oxalsauren Amyläthers mit Natriumamalgam in der That keine besondere Säure, sondern nur *desoxalsaures Amyl.*

Oxalsaurer-Amyläther (durch Einleiten von Salzsäure in die Lösung der entwässerten Oxalsäure in Fuselöl dargestellt) wurde nach Löwig's Vorschrift mit Natriumamalgam versetzt. Die Reaktion ist hier nicht so heftig als beim Aethyläther. Von Anfang an aber macht sich der Geruch des Fuselöls bemerkbar, die zersetzte Masse wurde mit Wasser übergossen und nach dem Behandeln mit Kohlensäure mit Aether geschüttelt. Diese sich jetzt rasch absetzende Aetherschicht enthielt *Fuselöl, kohlensaures* und *desoxalsaures Amyl.*

Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein Oel, das nicht zum Krystallisiren zu bringen war; mit alkoholischer Kalilösung gekocht, schied sich kohlensaures Kali aus. Der Alkohol wurde verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und nach dem Ansäuren durch Chlorbaryum oder salpetersaures Blei gefällt. Ich erhielt dann die entsprechenden desoxalsauren Salze.

Die *wässerige Lösung* des Reduktionsproduktes, aus welchem durch Schütteln mit Aether desoxalsaures Amyl u. s. w. entfernt waren, enthielt eine ansehnliche Menge oxalsaures Natron, ausserdem wie es schien, etwas Desoxalsäure und ein Paar andre Produkte, die ich nicht weiter untersucht habe. Durch folgende Formel lässt sich vielleicht der Vorgang in der einfachsten Weise erklären:

$$3C_2(C_5H_{11})_2O_4 + Na_4 = C_5Na_3(C_5H_{11})_3O_8 + C(C_5H_{11})_2O_3 + C_5H_{11}NaO$$
kohlensaures Amyl

und

$$C_5Na_3(C_5H_{11})_3O_8 + 2H_2O = C_5H_3(C_5H_{11})_3O_8 + Na_2O + NaHO$$
Desoxalsaures Amyl

Auch die kürzlich von Baeyer beobachtete sehr interessante Zersetzung des Bromessigäthers durch Natriumamalgam stimmt mit meinen Resultaten und der Theorie Löwig's vollkommen überein.

Ueber die Reduktion des Binitrobenzols und der Binitrobenzoesäure.

Von *H. Gerdemann.*

Uebergiesst man ein Gemenge von 1 Molekül Dinitrobenzol und 12 Atomen Sn mit concentrirter Salzsäure, so findet beim Erwärmen eine heftige Reaktion statt. Die filtrirte Flüssigkeit liefert beim Verdunsten im Wasserbade schöne, seidenglänzende Krystallnadeln eines Doppelsalzes von Phenylendiamin mit Zinnchlorür. Bei 100° getrocknet, hat dieses Salz die Zusammensetzung $C_6H_8N_2$, 2HCl + 4SnCl. Nach dem Entfernen des Zinns durch Schwefelwasserstoff konnte man daraus Salzsaures Phenylendiamin erhalten, mit den von Hofmann für diese Substanz angegebenen Eigenschaften. Dieses obige Doppelsalz ist dadurch bemerkenswerth, dass in demselben das Zinnchlorür sich genau wie Platinchlorid verhält. Während nach den Versuchen von Wilbrand und Beilstein u. s. w. die salzsauren Verbindungen des *einatomigen* Amids sich mit *einem* Molekül Zinnchlorür (Sn_2Cl_2) verbinden, sehen wir hier dass die *zweisäurige* Base ein Doppelsalz mit *zwei* Molekülen Zinnchlorür bildet. Alle diese Zinndoppelsalze können daher den Platindoppelsalzen an die Seite gesetzt werden. Auch sie nöthigen zur Verdoppelung des Atomgewichtes von Zinn.

Dinitrobenzoesäure wird ebenfalls in lebhaftester Weise von Zinn und Salzsäure reducirt. Die eingedampfte Flüssigkeit liefert auch Krystalle eines Doppelsalzes, das ich indess sofort durch Schwefelwasserstoff zerlegte. Die entstandene Lösung gab schöne Krystalle von *salzsaurer Diamidobenzoesäure.*

Meine Versuche bestätigen dennoch die von Beilstein gegebene Regel, dass beim Behandeln der Nitrokörper mit Zinn und Salzsäure stets alle Untersalpetersäure durch die äquivalente Menge NH_3 vertreten wird.

Ueber einige Derivate der Brenzweinsäure.

Von Dr. *Theodor Swarts.*

(Bull. de l'Acad. r. de Belg. 2me sér., t. 18, Nr. 11).

Nachdem von Kekulé die wichtige Entdeckung gemacht worden war, dass Substanzen, deren Affinitäten nicht vollständig gesättigt sind, sich direct mit Wasserstoff und mit Brom verbinden, bemächtigten sich die Chemiker sofort dieser neuen Methode, in kurzer Zeit wurde eine Menge neuer Reactionen veröffentlicht und Natriumamalgam und Brom wurden fast in jedem Laboratorium zu allgemein angewandten Reagentien. Aber man dachte nicht daran, dass es ausser diesen beiden Substanzen noch zahlreiche andere giebt, welche sich in derselben Weise verhalten müssen und ausser der von Carius beobachteten Addition von Wasserstoffsuperoxyd und unterchloriger Säure — welche sich auf einen etwas andern Ideengang beziehen, weil es sich hier um Körper handelt, die dem Wassertypus zugehören — sind, so viel ich weiss, keine ähnliche Reaktionen veröffentlicht worden. Da indess Wasserstoff und Brom, oder vielmehr Chlor, als die äussersten Glieder einer Reihe einatomiger saurer Substanzen betrachtet werden können, zwischen denen die dem Typus HCl angehörenden sauren Körper stehen, so stand zu erwarten, dass jedes Glied dieser Reihe sich durch directe Addition mit denjenigen Substanzen verbinden werde, bei denen die Sättigung der Affinitäten Lücken zeigt. Die gegenwärtige Mittheilung giebt einen Abriss der Versuche, welche ich in dieser Richtung angestellt habe und welche ich in der Folge weiter auszudehnen und zu vervollständigen beabsichtige.

Itamonobrombrenzweinsäure. Wenn man Itaconsäure mit rauchender Bromwasserstoffsäure in verschlossenen Gefässen oder bei ge-

wöhnlichem Druck erhitzt, so findet eine directe Vereinigung beider Substanzen statt; man erhält krystallinische, in kaltem Wasser wenig lösliche Warzen, welche nach einigen Krystallisationen völlig reine und weisse Krystalle bilden, die eine grosse Neigung haben sich sternförmig zu gruppiren. Aeusserlich zeigen sie viel Aehnlichkeit mit der Brenzweinsäure. Nach der Analyse kommt ihnen die Formel der einfach gebromten Brenzweinsäure $C_5H_7BrO_4$ zu und ich nenne sie deshalb nach dem von Kekulé vorgeschlagenen Prinzipe der Nomenclatur *Itamonobrombrenzweinsäure*. Sie schmilzt bei 130°, einmal geschmolzen erstarrt sie erst nach langer Zeit wieder. Salpetersaures Silber verändert sie in der Kälte nicht, bei Siedehitze zersetzt es sie unter Elimination von Bromwasserstoffsäure.

Itamonochlorbrenzweinsäure. Salzsäure wirkt ebenso, wie Bromwasserstoffsäure auf Itaconsäure ein, aber weniger leicht. Die Vereinigung findet nur nach mehrstündigem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bei 160° statt, aber unter diesen Bedingungen verläuft die Reaction völlig glatt. Das Product, dem die Formel $C_5H_7ClO_4$ zukommt, gleicht äusserlich sehr der gebromten Säure und schmilzt bei 145°. Salpetersaures Silber zersetzt es beim Sieden unter Bildung von Chlorsilber. Silberoxyd wirkt selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur ein und liefert neben Chlorsilber ein in kaltem Wasser schwer, in heissem ziemlich leicht lösliches Silbersalz. Da hier nur zwei Reactionen möglich sind, entweder ein einfacher Austritt von Salzsäure, oder eine Substitution von HO an die Stelle des Chlors, wie es die Formeln

$$C_5H_7ClO_4 + AgHO_2 = AgCl + H_2O + \underbrace{C_5H_6O_4}_{\text{Itaconsäure}}$$

und

$$C_5H_7ClO_4 + AgHO_2 = AgCl + \underbrace{C_5H_8O_5}_{\text{neue Säure}}$$

zeigen und ich mich überzeugt habe, dass das gebildete Silbersalz vollständig verschieden vom itaconsauren Silber ist: so glaube ich, dass demselben eine der Aepfelsäure homologe Säure zu Grunde liegt, deren Studium mich augenblicklich beschäftigt.

Itamonojodbrenzweinsäure. Jodwasserstoffsäure verbindet sich

ebenfalls mit der Itaconsäure nach mehrstündigem Erhitzen, aber es ist nöthig, dass beide Substanzen im Verhältniss ihrer Moleculargewichte angewandt werden. Man erhält dann kleine, gelbe warzige Krystalle, wenig löslich in Wasser, deren Reinigung ausserordentlich schwierig ist. In reinem Zustande sind sie völlig weiss, schmelzen bei 135° und zersetzen sich gegen 180° unter Entwicklung von Joddämpfen. Salpetersaures Silber zersetzt sie schon in der Kälte unter Bildung von Jodsilber.

Wenn man bei der Bereitung dieser Säure einen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure anwendet, oder, was auf dasselbe herauskommt, wenn man dies Reagenz auf die Säure einwirken lässt, so erhält man die Reaction, welche Kekulé bei andern jodirten Säuren beobachtet hat; es tritt Jod aus und Wasserstoff an die Stelle desselben. Ich habe so eine Säure erhalten, die sich durch die Analyse, durch ihren Schmelzpunkt (112°) und durch die Eigenschaften ihres Kalk-, Blei- und Silbersalzes als Brenzweinsäure zu erkennen gab.

Die jodirten Substanzen zeigen sehr merkwürdige Eigenschaften. Kekulé hat dies in dem Ausdrucke zusammengefasst, dass das Jod zwar analog dem Chlor und Brom sei, aber dass seine Eigenschaften von umgekehrtem Zeichen seien (Ann. d. Ch. u. Ph. 131, 222). Davon ausgehend, habe ich einen sehr merkwürdigen Versuch gemacht. Wenn Chlor und Brom die Eigenschaften besitzen in Substanzen einzutreten, bei denen die Sättigung der Affinitäten Lücken zeigt, so kann das Jod sich nicht in derselben Weise verhalten, ja es muss sogar aus den gesättigten, zweifach jodirten Substanzen, von denen correspondirende Verbindungen mit 2 Lücken existiren, sofort austreten. So kann die Itaconsäure sich nicht allein niemals mit Jod direct verbinden, sondern es muss sogar, wenn es gelingt auf irgend eine Weise eine Dijodbrenzweinsäure darzustellen, diese sich zersetzen und unter Freiwerden von Jod, Itaconsäure liefern. Der Versuch hat dies vollständig bestätigt, alle Bemühungen, die Itaconsäure mit Jod zu verbinden, waren vergeblich. Da ich mich aber auf dieses negative Resultat nicht verlassen wollte, habe ich einen Versuch gemacht, bei dem Dijodbrenzweinsäure, wenn sie existiren könnte, hätte entstehen müssen. Ich habe Itadibrombrenzweinsäure mit Jodkalium erhitzt.

Es bildete sich Bromkalium neben einem beträchtlichen Niederschlage von Jod und ich erhielt schön ausgebildete Krystalle, deren Identität mit der Itaconsäure durch die Analyse und die Prüfung der Eigenschaften vollständig bewiesen wurde.

Itadichlorbrenzweinsäure. Bei Gelegenheit der eben beschriebenen Versuche habe ich auch freies Chlor mit der Itaconsäure vereinigt. Der neue Körper ist sehr leicht löslich in Wasser und scheidet sich aus einer syrupförmigen Mutterlauge aus, krystallisirt aber doch in schönen durch ihre Grösse ausgezeichneten Krystallen. Seine Lösung zersetzt sich schon beim Sieden. Er eignet sich weniger als die entsprechende gebromte Verbindung zur Darstellung des aconsauren Natrons.

Ich beabsichtige die beschriebenen Substanzen ausführlicher zu untersuchen und mit ihnen alle die Reactionen auszuführen, welche die Theorie vorhersehen lässt.

Manche andere Substanzen müssen sich noch direct mit der Itaconsäure vereinigen lassen. Die Verbindung mit den Säuremolekülen BrH, BrBr, u. s. w. lässt eine Verbindungsfähigkeit mit einigen anderen Körpern, wie BrCl, ICl u. s. w. voraussehen, welche ich zu versuchen beabsichtige. Auch andere dem Typus HCl angehörige, aber complicirter constituirte Molecüle, wie das Chloracetyl verbinden sich, wie ich mich durch den Versuch überzeugt habe, direct mit der Itaconsäure, doch ist die Reaction nicht so glatt, wie die oben beschriebenen. Ich bin noch damit beschäftigt, sie zu studiren; sie lässt die Existenz sehr merkwürdiger Körper vorhersehen. Die directe Anlagerung complicirter Moleküle ist indess nichts Ueberraschendes und die Anlagerung der unterchlorigen Säure von Carius lässt sich eben so gut, wie die der Salzsäure erklären, wenn man sie als das Chlorür des Radicals HΘ als (HΘ)Cl analog der HCl betrachtet.

Es ist anzunehmen, dass eine directe Anlagerung nur für die zwischen dem Wasserstoff und dem Chlor stehenden sauren Substanzen möglich ist. Alle metallischen Körper — ich habe deren mehrere versucht — verbinden sich nicht damit. Dasselbe ist der Fall mit den Chlorüren der Alkohole, welche nur die Säure ätherificiren.

Meine Versuche erstreckten sich vorzugsweise auf die Itacon-

säure. Die Citraconsäure, denselben Agentien unterworfen, wird in Mesaconsäure verwandelt, selbst das Brommehyl bewirkt diese Umwandlung, welche mir allen Säuren eigen zu sein scheint.

Was die Mesaconsäure anbetrifft, so verhält sie sich wie die Itaconsäure, aber die Reaction ist sehr unvollständig und das Product lässt sich schwer reinigen. Ich hätte mit der Fumarsäure Versuche anstellen können, aber nach Kekulé's Erfahrungen ist die Reaction bei Weitem nicht so glatt, als bei der Itaconsäure.

Ueber Benzophenon und einige Derivate desselben.

Von *Ed. Linnemann.*

(Ann. d. Ch. u. Pharm. 133, 1).

1. *Benzophenon und dessen Verhalten gegen Brom.*

Um das Benzophenon darzustellen, wurde wasserfreier benzoësaurer Kalk, mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes Aetzkalk gemischt, in mit Thon beschlagenen Glasretorten der Destillation unterworfen, das Destillat im Wasserbade vom Benzol befreit und die Destillation dann über freiem Feuer fortgesetzt, wobei zuletzt eine nicht unbeträchtliche Menge eines dunkelgefärbten Harzes zurückblieb. Da das zwischen 290° und 320° Uebergehende selbst nach mehrmals wiederholter Destillation nicht zum Erstarren gebracht werden konnte, wurde durch die auf 290° erwärmte Flüssigkeit während mehreren Stunden ein Luftstrom geleitet, welcher eine nicht unbeträchtliche Menge flüchtigerer Bestandtheile mit sich fortführte. Hierbei bräunte sich die Flüssigkeit so stark, dass eine abermalige Destillation nöthig wurde. Es blieb wieder eine beträchtliche Menge Harz zurück, aber das jetzt erhaltene Destillat erstarrte schon nach kurzer Zeit. Bei einer zweiten Darstellung wurden in den zwischen 280° und 330° aufgefangenen Theil des Rohproducts einige Krystalle von Benzophenon eingetragen, worauf dasselbe sofort zu erstarren begann. Das Benzophenon wurde dann durch Abpressen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Gewicht des auf diese Weise erhaltenen Benzophenons betrug na-

hezu 1/3 von dem des angewandten benzoësauren Kalks (2030 Grm. lieferten 240 Grm. Benzophenon), das des zugleich gebildeten Benzols ungefähr das Doppelte des Benzophenons.

Das reine Benzophenon ist vollkommen farblos und krystallisirt aus Alkohol in rhombischen Prismen, die in einzelnen Fällen 3—4 Mm. dick und mehr als 4mal so lang erhalten wurden. Es schmilzt bei 48° bis 48,5° und siedet (unter 0,741 Mm. Druck) bei 295°; die Dampfdichte wurde = 6,22 gefunden, während die für die Formel $C_{13}H_{10}O$ berechnete 6,28 beträgt.

Das Benzophenon vermag sich mit Brom ohne Austritt von Bromwasserstoff nicht zu vereinigen. Bei niedriger Temperatur findet keine Einwirkung statt, bei 150° verschwindet jedoch das Brom rasch. Zur Darstellung der gebromten Verbindung wurde Benzophenon mit dem Vierfachen seines Gewichtes Brom in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, diese nach Beendigung der Reaction geöffnet und die letzten Spuren von Bromwasserstoff und Brom im Wasserbade ausgetrieben. Der schwach gelb gefärbte Syrup erstarrte nach einiger Zeit zu einer fast festen Masse. Als diese in Alkohol gelöst wurde, sonderte sich nach dem Erkalten am Boden des Gefässes ein mehr oder weniger erstarrtes Oel ab, während sich an den Gefässwänden eine schneeweisse, sehr zarte Krystallisation absetzte. Der ölige Körper wurde nicht näher untersucht. Die Krystalle hatten nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol und schliesslich aus Benzin die durch die Formel $C_{26}H_{15}Br_5O_2$ ausgedrückte Zusammensetzung. Sie leiten sich also von 2 Molekülen Benzophenon ab. Sie schmelzen bei 125°, lassen sich nicht ohne Zersetzung destilliren und liefern mit Natriumamalgam ein bromfreies, aber nicht näher untersuchtes Oel.

2. *Benzhydrol.*

Nach frühern Mittheilungen des Verfassers (Ann. d. Ch. u. Ph. 125, 229) entsteht beim Behandeln des Benzophenons mit Natriumamalgam unter Wasserstoffaufnahme das „Benzhydrol".

Zur Darstellung dieses Körpers übergiesst man 1 Gewichtsth. Benzophenon mit 10 Gewth. Weingeist und löst es, nachdem man 1 Volumth. Wasser hinzugefügt hat, unter gelindem Erwärmen auf. In diese Lösung giebt man nach und nach so lange festes

Natriumamalgam, bis sich eine syrupdicke Flüssigkeit gebildet hat und das Amalgam nur noch langsam Wasserstoff entwickelt. Die abgegossene Flüssigkeit wird dann im Wasserbade vom Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das hierbei sich abscheidende Benzhydrol durch Auflösen in Aether, Krystallisiren aus Weingeist und Benzol rein erhalten. In den meisten Fällen ist jedoch vor der Reinigung mit Aether, Weingeist und Benzol eine abermalige Behandlung mit Natriumamalgam nothwendig. 100 Th. Benzophenon liefern durchschnittlich 60 Th. reines Benzhydrol.

Aus einer grossen Anzahl von Analysen ergiebt sich für die Zusammensetzung des Benzhydrols die Formel $C_{13}H_{12}O$. Es bildet eine seidenglänzende, aus feinen Nadeln bestehende Krystallmasse und löst sich schon bei mittlerer Temperatur leicht in Weingeist, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, auch in Wasser löst es sich etwas (1 Th. erfordert etwa 2000 Th. Wasser von 20°), reichlicher in conc. alkalischen Flüssigkeiten, aus denen es auf Zusatz von Wasser oder irgend einer Säure krystallinisch gefällt wird. Es schmilzt bei 67,5° bis 68° und erstarrt erst weit unter dieser Temperatur wieder. Geschmolzen und dann rasch auf 0° abgekühlt bildet es eine durchsichtige, farblose, glasartige Masse, die mit der Zeit wieder krystallinisch wird. Der Siedepunct des Benzhydrols liegt bei 297 — 298° (unter 0,748 M. Druck.) Bei der Destillation grösserer Mengen wird ein Theil zerlegt in Wasser und Benzhydroläther.

In seinem chemischen Verhalten zeigt das Benzhydrol viele Eigenschaften eines einatomigen Alkohols, es unterscheidet sich aber von den eigentlichen Alkoholen darin, dass es bei der Oxydation nicht Aldehyd und Säure bildet, sondern einfach wieder in Benzophenon übergeht.

In rauchender Salpetersäure löst sich das Benzhydrol leicht auf. Die Flüssigkeit färbt sich nach kurzer Zeit blutroth, es tritt Erwärmung und stürmische Gasentwicklung auf. Die Lösung wurde unter Zusatz von Salpetersäure so lange gekocht, bis keine gefärbten Dämpfe mehr entwichen, dann mit Wasser verdünnt, das abgeschiedene Oel mit Wasser gewaschen, in siedendem Weingeist gelöst und mit der Hälfte des Volumens Aether versetzt. Die beim

Verdunsten sich abscheidenden Krystalle bildeten, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist, feine, schwach chamois gefärbte, bei 129° schmelzende Nadeln, welche, einer Stickstoffbestimmung zufolge, *Dinitrobenzophenon* $C_{13}H_8(NO_2)_2O$ sind. Salpetersäure verwandelt demnach das Benzhydrol zunächst in Benzophenon und dieses wird dann nitrirt.

Beim Kochen mit einer verdünnten Lösung von Chromsäure geht das Benzhydrol ebenfalls in Benzophenon über.

Das Benzhydrol verhält sich also sowohl seiner Entstehung nach, wie in seinem Verhalten gegen Chromsäure genau wie der von Friedel aus Aceton dargestellte Isopropylalkohol.

Beim Erhitzen von 10 Th. Benzhydrol mit 1 Th. Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 200° entsteht unter Freiwerden von Bromwasserstoff *Bibrombenzhydrol* $C_{13}H_{10}Br_2O$, welches, aus Weingeist krystallisirt, eine leichte, flimmernde, weisse, aus kleinen nadelförmigen Krystallen bestehende Masse bildet. Es wird gegen 158° weich, schmilzt bei 163° und verkohlt bei stärkerem Erhitzen unter Bromwasserstoffaustritt. In alkoholischer Lösung wird es weder von frisch gefälltem Silberoxyd noch von Kali verändert, selbst beim Kochen tritt kein Brom aus. Schmelzendes Kalihydrat bewirkt eine weitergehende Zersetzung, bei der der Geruch nach Benzol bemerklich wird.

Auch im Verhalten gegen Brom zeigt demnach das Benzhydrol eine auffallende Verschiedenheit von den normalen Alkoholen. Der Isopropylalkohol dagegen zeigt in so weit auch hierin ein ähnliches Verhalten, als er schon bei Wasserbadwärme mit Brom unter Entwickelung von Bromwasserstoff ein unzersetzt flüchtiges Substitutionsproduct liefert, welches wahrscheinlich nichts Anderes, als Dibromhydrin ist [1].

Aetherarten des Benzhydrols. Das Benzhydrol hat mit den normalen Alkoholen die Eigenschaft gemein, dass es mit ausserordentlicher Leichtigkeit Aether bildet. Es gelang jedoch bis jetzt nicht,

1) Nach einer spätern Mittheilung des Verf. (Ann. d. Chem. u. Pharm. 133, 133) entsteht bei dieser Zersetzung kein Bromhydrin, sondern ein Gemenge von Brompropyl, Bromoform und andern bromhaltigen Substanzen, unter welchen bis jetzt Bromsubstitutionsprodukte des Aethers aufgefunden sind.

das Chlorür oder Jodür des Alkohols darzustellen. Dreifach-Chlorphosphor und Jodphosphor wirken zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft auf Benzhydrol ein, aber es entstehen keine chlor- oder jodhaltige Producte sondern das Benzhydrol geht durch einfache Wasserentziehung in Benzhydroläther über. Bei der Anwendung von Jodphosphor tritt ausserdem eine starke Verkohlung und Entwicklung von freiem Jod auf.

Benzhydrolähter $\left.\begin{matrix}C_{13}H_{11}\\C_{13}H_{11}\end{matrix}\right\}O$. Wird das Benzhydrol längere Zeit unter gewöhnlichem Luftdruck im Sieden erhalten, so zerlegt es sich fast vollständig in Wasser und Benzhydroläther. Letzterer wird durh Uebergiessen der noch geschmolzenen Masse mit Weingeist abgeschieden, durch einen warm gehaltenen Trichter abfiltrirt, mit Weingeist gewaschen und schliesslich aus siedendem Weingeist umkrystallisirt. So erhält man mikroskopische Krystalle, welche federbartartig vereinigt, der ganzen Krystallisation viel Aehnlichkeit mit einer Salmiakkrystallisation geben. Aus Benzol, worin der Benzhydroläther leicht löslich ist, krystallisirt er beim Verdunsten in klinorhombischen, wasserklaren, diamantglänzenden Krystallen, welche bis zu der Grösse von 1—2 Mm. erhalten wurden. Der Aether schmilzt bei 111° und erstarrt erst nach längerer Zeit wieder, bei 300° fängt er an zu verdampfen und siedet bei 315° (unter 0,745 M. Druck.) In rauchender Salpetersäure löst er sich auf und wird beim Erwärmen lebhaft angegriffen, indem eine stickstoffhaltige, nicht näher untersuchte Substanz entsteht. Auch in engl. Schwefelsäure löst er sich beim Erwärmen und aus dieser Lösung fällt auf Wasserzusatz Nichts aus, aber auch das hier sich Bildende wurde nicht näher untersucht.

Die Bildung des Benzhydroläthers ist das erste Beispiel, dass ein einatomiger Alkohol durch einfaches Erhitzen unter Wasserverlust in seinen Aether übergeht.

Aethyl-Benzhydroläther $\left.\begin{matrix}C_{13}H_{11}\\C_2\ H_5\end{matrix}\right\}O$ scheidet sich auf Zusatz von Wasser ab, wenn man eine mit $^1/_{10}$ Volumtheil Schwefelsäure vorsichtig (ohne dass Erhitzung eintritt) vermischte Lösung des Benzhydrols in absolutem Alkohol mehrere Tage sich selbst überlässt und kann durch Waschen mit verdünnter Kalilauge und Wasser

und fractionirte Destillation gereinigt und von etwas gleichzeitig gebildetem Benzhydroläther befreit werden. Er bildet eine geruchlose Flüssigkeit von der Consistenz des Glycerins, wird bei —10° noch nicht fest, siedet unzersetzt bei 183° (unter 0,736 M. Druck) und hat bei 20° das spec. Gewicht 1,029. Er löst sich in etwa 20 Volumth. 80gräd. Weingeist, in Aether und Benzol in jedem Verhältnisse. Frisch dargestellt bildet er eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, aber nach einiger Zeit wird er durch den Einfluss des Lichtes deutlich gefärbt und erscheint dann bei auffallendem Lichte schön grün, bei durchfallendem gelb. Diese Färbung verschwindet bei längerem Verweilen der Flüssigkeit an einem dunckeln Orte, bei gelindem Hin- und Herbewegen und bei gelindem Erwärmen, aber nicht bei plötzlicher Abkühlung; bei niedriger Temperatur ist die ganze Erscheinung sogar lebhafter. Die durch Verdunkeln, Schütteln oder Erwärmen farblos gewordene Flüssigkeit färbt sich im directen Sonnenlicht in einigen Augenblicken wieder. Nach mehrmonatlichem Aufbewahren wird der Aether aber ganz unempfindlich gegen das Licht und farblos und erhält dann auch durch erneuerte Destillation die frühern Eigenschaften nicht wieder. Lässt man durch den verdunkelten Aether einen Lichtkegel fallen, so tritt eine sehr lebhafte Fluorescenzerscheinung ein und zwar ist das ausgestrahlte Licht ein lebhaftes Hellblau. Diese Eigenschaft besitzt auch der mehrere Wochen alte Aether, der das eben angeführte Verhalten nicht mehr zeigt.

Durch Destillation mit conc. Jodwasserstoffsäure wird der Aether nicht zerlegt, beim Schmelzen mit Kalihydrat entwickelt sich ein mit russender Flamme brennendes Gas und gleichzeitig entsteht eine nicht näher untersuchte, in Wasser schwer lösliche Säure.

Essigsaurer Benzhydroläther $\left.\begin{matrix} C_2H_3\,O \\ C_{13}H_{11} \end{matrix}\right\}\,O$ entsteht leicht, wenn eine Lösung von Benzhydrol in Eisessig mehrere Stunden lang gekocht wird. Er wird, mit Wasser gefällt, mit verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschen, getrocknet und durch Destillation von etwas gleichzeitig gebildetem Benzhydroläther getrennt. Geruchlose, dicke Flüssigkeit, siedet unzersetzt bei 301° bis 302° und hat bei 22° das spec. Gewicht 1,49. Bei — 15° ist er noch

flüssig. Er löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol und wird durch alkoholisches Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur in 2—3 Stunden vollständig in Essigsäure und Benzhydrol zerlegt. Gegen das Licht zeigt er genau dasselbe Verhalten wie die vorige Verbindung.

Benzoësaurer Benzhydroläther $\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\ \Theta_{13}H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$ entsteht beim Zusammenschmelzen von 2 Th. Benzoësäure und 3 Th. Benzhydrol und gelindem Erwärmen der geschmolzenen Masse, wobei unter plötzlichem Aufschäumen und Entwickeln von Wasser die Vereinigung erfolgt. Man erhitzt solange, bis nach dem Entweichen des Wassers die Masse eben anfängt, ruhig zu sieden, löst nach dem Erkalten in Aether, schüttelt mit Kalilauge und verdunstet. Der Rückstand wird nach dem Zerreiben mit Weingeist ausgewaschen, in Aether gelöst und das gleiche Volumen Weingeist hinzugefügt. Nach dem Verdunsten des Aethers erhält man die Substanz in kleinen vierseitigen, rhombischen Prismen. Derselbe Körper entsteht auch, wenn man die doppelte Menge Benzhydrol (auf 1 Mol. Benzoësäure 2 Mol. Benzhydrol) anwendet, auch wirkt weder Benzoesäure noch Chlorbenzoyl auf den neutralen Aether weiter ein. Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Benzhydrol entsteht der Aether nicht; das Chlorbenzoyl wirkt, wie der Chlorphosphor und verwandelt das Benzhydrol unter Salzsäureentwicklung in Benzhydroläther. Der Benzoësäure-Benzhydroläther schmilzt zwischen 87,5° und 89°, löst sich leicht in Aether und Benzol und scheidet sich aus dieser Lösung beim Verdunsten zunächst flüssig aus, erstarrt aber später. In kaltem Alkohol ist er wenig, in heissem reichlicher löslich. Bei der Destillation zerlegt er sich in Benzoësäure, Benzoësäure-Anhydrid, einen öligen, in kaltem Weingeist wenig löslichen Körper und einer geringen Menge eines über 200° schmelzenden Kohlenwasserstoffs. Beim Abdampfen mit einer weingeistigen Kalilösung wird er vollständig in Benzoësäure und Benzhydrol zerlegt.

Bernsteinsaurer Benzhydroläther $\left.\begin{matrix}\Theta_4H_4\Theta_2\\ (\Theta_{13}H_{11})_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ wird auf dieselbe Weise, wie der Benzoësäure-Aether durch Schmelzen eines innigen Gemenges von 30 Th. Benzhydrol und 9 Th. Bernsteinsäure erhalten. Er krystallisirt aus siedendem Weingeist in klei-

nen glänzenden Schuppen, die bei 141° bis 142° schmelzen und amorph erstarren, in Wasser unlöslich, in kaltem Weigeist, Aether und Benzol schwer, beim Erwärmen leichter löslich sind. Durch weingeistiges Kali wird er beim Kochen vollkommen in Bernsteinsäure und Benzhydrol zerlegt. Bei der Destillation zerfällt er nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\(C_{13}H_{11})_2\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_4H_4O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + 2C_{13}H_{10}$$

Ein Theil der Bernsteinsäure geht als Anhydrid über. Da aber die Menge des sich bildenden Kohlenwasserstoffs gering ist und ausserdem viel öliges Nebenproduct entsteht, so muss wohl neben dieser Zersetzung noch eine andere herlaufen. Derselbe Kohlenwasserstoff entsteht bei der Destillation des Benzoësäure-Benzhydroläthers, aber es gelang nicht, ihn durch Behandlung des Benzhydrols oder des Benzhydroläthers mit wasserentziehenden Mitteln darzustellen.

Zur Reindarstellung des Kohlenwasserstoffes werden aus dem Destillate des Bernsteinsäure-Aethers durch Uebergiessen mit kaltem Alkohol die flüssigen Producte, durch Kochen mit weingeistigem Kali Bernsteinsäure und etwas Bernsteinsäure-Benzhydroläther entfernt und das hierbei bleibende Pulver aus kochendem Benzol umkrystallisirt. Man erhält so kleine rhombische Tafeln, die bei 209—210° schmelzen, in kaltem Weingeist fast unlöslich, in siedendem Weingeist und Aether sehr schwer, in heissem Benzol dagegen leicht löslich sind.

3. *Verhalten des Benzophenons gegen Schwefelsäure und Zink.*

Wenn 1 Th. einer bei 15° gesättigten Lösung von Benzophenon in Weingeist zu einem Gemisch von 1 Th. engl. Schwefelsäure, 1 Th. Wasser und 4 Th. Weingeist gesetzt und zu dem Ganzen so viel granulirtes Zink gegeben wird, dass dasselbe eben von der Flüssigkeit überdeckt ist, so scheidet sich nach einiger Zeit eine neue in Weingeist schwer lösliche Substanz ab, welche das Zink in Form eines weissen Ueberzugs umhüllt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist erhält man diese Substanz rein, in Form einer blendend weissen, glänzenden, aus kleinen Nadeln bestehenden leichten Masse. Ihre Zusammensetzung ist durch die Formel $C_{26}H_{22}O_2$ ausgedrückt, sie ist demnach durch Hinzutritt eines Moleküls Wasserstoff zu 2 Molecülen Benzophenon entstanden und steht zu diesem in demselben Verhältnisse wie das Pinakon zum Aceton.

$$\underbrace{2C_3H_6O}_{\text{Aceton}} + H_2 = \underbrace{C_6H_{14}O_2}_{\text{Pinakon}}$$

$$\underbrace{2C_{13}H_{10}O}_{\text{Benzophenon}} + H_2 = \underbrace{C_{26}H_{22}O_2}_{\text{Benzpinakon}}$$

Der Verfasser nennt sie deshalb „*Benzpinakon*". Es schmilzt bei 170—180° ohne wieder zu erstarren. In Weingeist ist es selbst beim Kochen nur wenig, in Aether, Schwefelkohlenstoff und Chloroform dagegen leicht löslich. Beim Kochen mit einer verdünnten Chromsäurelösung geht es in Benzophenon, beim Behandeln seiner weingeistigen Lösung mit Natriumamalgam in Benzhydrol über. Von Chlorbenzoyl wird es leicht unter Salzsäureentwickelung angegriffen; kocht man bis zum Aufhören derselben, behandelt dann das Produkt mit einer concentrirten Kalilösung, zieht das Ungelöste mit Aether aus und krystallisirt aus siedendem Benzol um, so erhält man ein undeutlich krystallinisches, in siedendem Weingeist, Aether und Benzol lösliches, bei 182° schmelzendes Pulver von der Zusammensetzung $C_{26}H_{20}O$. Diese Substanz, die durch Austritt eines Molecüls Wasser aus dem Benzpinakon gebildet ist, steht zu diesem in demselben Verhältniss, wie das von Friedel[1]) dargestellte $C_6H_{12}O$ zum Pinakon.

Das Benzpinakon geht beim Schmelzen und beim Destilliren in eine gleich zusammengesetzte farblose, syrupdicke Flüssigkeit „*Isobenzpinakon*" über, die bei 297,5° siedet, bei 19° das spec. Gew. 1,10 besitzt und selbst bei —15° nicht fest wird. Mit Chlorbenzoyl entwickelt das Isobenzpinakon eben so wie das Benzpinakon Salzsäure, liefert aber keinen festen Körper, sondern eine Flüssigkeit. Wird das Isobenzpinakon Monate lang aufbewahrt, so geht es in eine dritte isomere Modification über, die in kaltem Weingeist, Aether und Benzol leicht löslich und bei 31° schmilzt. Das „feste Isobenzpinakon" geht indess ausserordentlich leicht wieder in den flüssigen Zustand über, schon beim Pulvern durch den hierbei ausgeübten Druck und beim Verdunsten seiner Lösungen. Beide Modificationen gehen, wie das Benzpinakon selbst, beim Behandeln mit Natriumamalgam in Benzhydrol über.

1) Der Uebergang des Pinakon's in die Verbindung $C_6H_{12}O$ war lange vor Friedel's Untersuchung bekannt. Schon im Jahre 1859 (Ann. d. Ch. u. Ph. 114, 57) zeigte ich, dass sowohl Chlor, wie verd. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure das krystallisirte Pinakon ausserordentlich leicht in ein bei 105° siedendes Oel $C_6H_{12}O$ verwandele welches ich „Pinakolin" nannte. Ich hatte damals auch bereits ein schön krystallisirendes chlorhaltiges Derivat des Pinakolins beschrieben. F.

Ueber die Mesoxalsäure.

Von *Theodor Deichsel.*

(Journ. f. pr. Chem. 93, 193).

Vor Kurzem erhielt Baeyer (Ann. d. Ch. u. Ph. 131, 298) durch Behandeln von Amidomalonsäure mit Jod eine Säure, oder vielmehr ein Baryumsalz derselben, dessen Analysen zu der Formel $C_3Ba_2O_5$ + 3aq führten und das seiner Entstehung nach das Baryumsalz der Mesoxalsäure sein musste.

$$\underbrace{C_3H_3(NH_2)O_4}_{\text{Amidomalons.}} + 2I + H_2O = \underbrace{C_3H_2O_5}_{\text{Mesoxals.}} + NH_4I + HI$$

Da die Eigenschaften des Salzes aber weder mit den von Liebig und Wöhler noch mit den von Svanberg und Kolmodin angegebenen übereinstimmten, und es Baeyer nicht gelang, daraus reine Mesoxalsäure zu erhalten, sah er die neue Säure nur für isomer mit der Mesoxalsäure von Liebig und Wöhler an.

Auf Baeyer's Veranlassung unternahm der Verf. ein genaueres Studium der beiden Säuren, um die Frage über eine möglicher Weise stattfindende Isomerie zu entscheiden.

Ein Versuch, das mesoxalsaure Blei nach Liebig und Wöhler's Angaben aus Alloxan darzustellen, ergab kein gutes Resultat. Es wurde immer, zumal aber bei Anwendung grösserer Quantitäten, ein durch stickstoffhaltige Bleisalze verunreinigtes Salz erhalten. Auch die von Wöhler und Liebig angegebene Darstellungsweise des mesoxalsauren Baryums aus alloxansaurem Baryum ergab bei Anwendung einer nur etwas beträchtlichen Menge alloxansauren Baryums ein unreines und sehr dunkel gefärbtes Salz.

Nach folgender, vielfach erprobter Methode ist es endlich gelungen, grössere Quantitäten von Mesoxalsäure zu erhalten.

In Wasser von 80° C. wird soviel alloxansaures Baryum eingetragen, dass auf 1 Liter etwa 5 Grm. trocknes Salz kommen, die Lösung schnell zum Kochen erhitzt 5—10 Minuten im Sieden gehalten, filtrirt und erkalten lassen. Ein Theil des mesoxalsauren

Baryums scheidet sich dann im Krystallen ab. Bei genauer Befolgung dieser Vorschrift — aber auch nur dann — ist das Salz fast chemisch rein. Die Mutterlauge davon wird mit Essigsäure schwach angesäuert und mit Bleizucker gefällt. Man erhält einen flockigen, allmählich krystallinisch werdenden Niederschlag von fast reinem mesoxalsauren Blei.

Das Barytsalz kann durch Schwefelsäure genau zersetzt werden, indem es ganz fein gerieben längere Zeit bei 40—50⁰, damit digerirt wird. Das ausgewaschene Bleisalz kann nicht mit Schwefelwasserstoff zerlegt werden, weil die freie Säure sich eher zersetzt, als es gelingt den gelösten Schwefelwasserstoff zu entfernen. Es wird ebenfalls mit Schwefelsäure zersetzt und die erhaltene Säure mit essigsaurem Baryum, oder nach theilweisem Neutralisiren mit Ammoniak mit salpetersaurem Silber gefällt. Die niederfallenden Salze sind fast chemisch rein und aus ihnen kann durch Zersetzen mit Schwefelsäure, resp. Salzsäure die reine Säure gewonnen werden. Die Lösung der Säure wird bei 40—50⁰ zur Syrupconsistenz eingedampft, bis sich Krystalle zu zeigen beginnen, dann vom Wasserbade entfernt und in einen Exsiccator gebracht.

Die aus dem von Baeyer erhaltenen Baryumsalze auf dieselbe Weise dargestellte Säure war der aus Alloxan gewonnenen äusserlich sehr ähnlich und zeigte völlig gleiche Reactionen.

Bei 100⁰ getrocknet hatte sie die Zusammensetzung $C_3H_4O_5 + 2aq$. Sie krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in prismatischen, sehr zerfliesslichen und auch in absolutem Alkohol sehr leicht löslichen Krystallen. Die wässrige Lösung schmeckt und reagirt stark sauer, sie giebt mit essigsaurem Blei und essigsaurem Baryt flockige allmählich krystallinisch werdende Niederschläge. Die mit Ammoniak neutralisirte Lösung wird durch Baryum- und Calciumsalze amorph gefällt, Silberlösung erzeugt darin einen farblosen, amorphen Niederschlag, der sich bald in schwach gelblich gefärbte Nadeln verwandelt. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen farblosen, schweren, beim Kochen sich nicht verändernden Niederschlag, Sublimatlösung fällt Nichts.

Die Säure schmilzt ohne Wasser abzugeben, bei 115⁰ und erstarrt erst wieder bei 55⁰. In etwas höherer Temperatur zer-

setzt sie sich unter Bräunung und Gasentwicklung. Die conc. wässrige Lösung beginnt schon bei 70—80° sich zu zersetzen.

Sie ist zweibasisch und bildet vorzugsweise leicht Salze mit 2 Atomen Metall, die fast sämmtlich in Wasser leicht löslich und krystallisirbar, in Alkohol und Aether unlöslich sind. Mit Ausnahme des Ammonsalzes halten sie auch nach dem Trocknen bei 100° ein Mol. Wasser fest, das ohne Zersetzung des Salzes nicht entfernt werden kann.

Mesoxalsaures Baryum $C_3Ba_2O_5 + 3aq$. Die Darstellung des Salzes ist bereits oben angegeben. Es bildet schöne, farblose, unter dem Mikroskope deutlich erkennbare, sehr feste Krystalle, die in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem nur wenig löslich sind. Der allmählich krystallinisch werdende Niederschlag, der in der Lösung der freien Säure mit essigsaurem Baryum entsteht, zeigt unter dem Mikroskop keine bestimmte Formen. Bei 170—180° wird es gelb und verliert unter beginnender Zersetzung das Wasser vollständig. Bei vorsichtigem Eindampfen seiner Lösung scheidet es sich unter theilweiser Zersetzung in blättrigen, ganz unkrystallinischen Massen ab. In dieser Form erhielten Liebig und Wöhler das Salz und daher rührt auch wahrscheinlich die Angabe von Svanberg und Kolmodin, dass es in blättrigen Krystallen krystallisire. Das aus der Amidomalonsäure ist vollständig identisch mit dem aus Alloxan gewonnenen.

Mesoxalsaures Blei $C_3Pb_2O_5 + 2PbHO$ ist fast vollständig unlöslich in Wasser und eignet sich deshalb vorzüglich zur Gewinnung der Mesoxalsäure aus sehr verdünnten Mutterlaugen. Es verliert bei 120° kein Wasser und die bei der Analyse erhaltenen Zahlen passen eben so gut für die Formel $C_3Pb_4O_6$, aber das bei 120° getrocknete Salz giebt bei stärkerem Erhitzen im Proberöhrchen Wasser ab.

Mesoxalsaures Silber $C_3Ag_2O_5 + 2aq$. wird am leichtesten durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung eines neutralen mesoxalsauren Salzes erhalten. Amorpher, völlig farbloser Niederschlag, der sich schnell in gelblich gefärbte Krystalle verwandelt, die unter dem Mikroskope als zu Büscheln vereinigte Nadeln erscheinen. Das Salz wurde mit Mesoxalsäure aus Alloxan und aus Amidomalonsäure dargestellt und besass in beiden Fällen gleiche

Zusammensetzung und gleiche Eigenschaften. Dadurch ist jeder Zweifel an der Identität der beiden Mesoxalsäuren beseitigt. — Am Lichte wird das Salz rasch gelb, grau und bald schwarz. Nach Liebig und Wöhler soll sich das Salz beim Kochen mit Wasser gerade auf in Kohlensäure und metall. Silber zerlegen, dieses findet jedoch nur statt, in der noch silberhaltigen ammoniakalischen Flüssigkeit, wo sich das freie Silberoxyd an der Zersetzung betheiligt.

$$C_3Ag_2O_5 + Ag_2O = 3CO_2 + 4Ag.$$

Mit reinem Wasser gekocht zerlegt es sich in Oxalsäure, Kohlensäure und metall. Silber:

$$C_3Ag_2O_5 + H_2O = C_2H_2O_4 + 2Ag + CO_2$$

die entstandene Oxalsäre zersetz dann ein 2tes Molec. Silbersalz und bildet oxalsaures Silber, während Mesoxalsäure in Lösung geht. Die abfiltrirte Lösung hinterlässt beim Verdunsten reine Mesoxalsäure und aus dem Niederschlage lässt sich mit Salzsäure leicht Oxalsäure ausziehen. Dies Verhalten des Silbersalzes macht dasselbe zur Erkennung der Mesoxalsäure besonders geeignet.

Mesoxalsaures Natrium $C_3Na_2O_5 + 2aq.$ Feine in Wasser leicht lösliche Blättchen; wird am leichtesten erhalten, wenn man die Lösung der reinen Säure mit einer conc. wässrigen Lösung von essigsaurem Natrium vermischt und allmählich Alkohol hinzufügt.

Mesoxalsaures Ammon $C_3(NH_4)_2O_5$, fällt nach einiger Zeit in kleinen körnigen, sehr leicht löslichen Krystallen, wenn man die alkoholische Lösung der freien Säure mit Ammoniak versetzt. Das Salz sowohl, wie seine wässrige Lösung wird an der Luft nach einiger Zeit intensiv roth, eine Erscheinung, die unwillkürlich an die Murexid-Bildung erinnert und vermuthen lässt, dass das Murexid, wie schon früher von Baeyer behauptet worden, von einem Amide der Mesoxalsäure abzuleiten sei.

Das *Kaliumsalz*, dargestellt wie das Natriumsalz, wird als ein nach einiger Zeit zu langen, feinen Nadeln erstarrendes Oel erhalten. Das Kupfersalz auf dieselbe Weise dargestellt, ist ein amorpher, blauer Niederschlag, der sich nach einigen Stunden in schöne blaue Krystalle verwandelt.

Mesoxalsäure-Aether $C_3(C_2H_5)_2O_5 + 2aq.$, (?) entsteht, wenn das Silbersalz mit Jodäthyl und absolutem Alkohol einige Stunden im Wasserbade erhitzt wird. Schwach gelb gefärbtes, sehr schwer

flüssiges, nicht destillirbares Oel, leicht löslich in Wasser unter Umsetzung in Mesoxalsäure und Alkohol. Mit alkoholischem Ammoniak giebt es ein krystallisirbares, an der Luft rasch roth werdendes Amid.

Reduction der Mesoxalsäure. Wird in eine verdünnte Lösung der Säure allmählich Natriumamalgam eingetragen und die Flüssigkeit gegen Ende der Reaction auf 80—90° erwärmt, so ist die Säure nach 24 Stunden vollständig reducirt. Die entstandene alkalische Flüssigkeit enthält eine neue Säure, welche alle Eigenschaften der von Dessaignes aus der Nitroweinsäure erhaltenen *Tartronsäure* zeigt. Wird die Lösung vollständig mit Salpetersäure neutralisirt, so erzeugt salpetersaures Silber einen flockigen, dem AgCl ähnlichen Niederschlag, der sich bald in feine Krystallkörner verwandelt. Er ist schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und sehr leicht in verdünnter Salpetersäure und in Ammoniak. Die wässrige Lösung scheidet bei längerem Kochen metallisches Silber ab, während das ungelöste Salz beim Kochen mit Wasser sich nicht zersetzt. Beim Erhitzen verpufft es schwach. Seine Zusammensetzung ist $C_3H_2Ag_2O_5$.

Das *Bleisalz* wird, nach dem Neutralisiren mit Essigsäure durch essigsaures Blei ebenfalls als amorpher Niederschlag gefällt, der sich beim Stehen bald in krystallinische Blättchen verwandelt. Am characteristischsten ist der Niederschlag, den die Säure mit Quecksilberchlorid giebt, der nach einiger Zeit in sehr feinen, stark glänzenden Blättchen erscheint.

Die Eigenschaften der untersuchten Salze beweisen hinreichend die Identität der neuen Säure mit der Tartronsäure.

Die Entstehung der Mesoxalsäure aus dem Alloxan erfolgt durch eine ähnliche glatte Reaction, wie sie von Baeyer bei der Barbitursäure nachgewiesen ist.

$$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_2O_3\\H_2\end{matrix}\right. + 2H_2O = N_2\left\{\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2O_3\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Alloxan — Harnstoff — Mesoxalsäure.

$$N_2\left\{\begin{matrix}CO\\C_3H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right. + 2H_2O = N_2\left\{\begin{matrix}CO\\H_2\\H_2\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_3H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$$

Barbitursäure — Harnstoff — Malonsäure.

Nicht mit derselben Sicherheit ist daraus eine endgültige Entscheidung über die wahre Formel der Säure zu entnehmen. Für die Formel $C_3H_2O_5$ spricht eigentlich nur das wasserfreie Ammonsalz. Wenn es gelingt den Aether in reinem Zustande, vielleicht durch Destillation im Vacuum zu erhalten, so wird auf diesem Wege die Frage nach der richtigen Formel der Säure entschieden werden können, denn wenn dieselbe $C_3H_4O_6$, die Säure also die wirkliche Dioxymalonsäure $C_3H_2(HO)_2O_4$ ist, so müssen die beiden unvertretenen Wasserstoffatome im Aether durch Säureradicale ersetzbar sein, es muss sich z. B. ein Diacetylmesoxaläther darstellen lassen. Es würden dann die Säuren

$C_3H_4O_4$	$C_3H_4O_5$	$C_3H_4O_6$
Malonsäure	Tartronsäure	Mesoxalsäure

die wirklich niederen Homologen der Bernstein-Weinsäuregruppe sein. Die Entstehung der Mesoxalsäure aus der Amidomalonsäure und die Reduktion der Mesoxalsäure zu Tartronsäure sprechen zu Gunsten einer solchen Annahme.

Dass die Reduktion der Mesoxalsäure nur bis zur Tartronsäure und nicht bis zur Malonsäure geht, erklärt auch, warum es Baeyer nicht gelang, das Alloxan durch directe Reduction in Barbitursäure überzuführen.

Ueber ein Aethylderivat des Hydantoïn's und die Bildung der Hydantoïnsäure aus Glycocoll.

Von *W. Heintz.*

(Ann. d. Ch. u. Pharm. 133, 65).

Mischt man äquivalente Mengen von Aethylglycocoll und Harnstoff mit einander und erhitzt die Mischung auf 120° und schliesslich auf 125°, so schmilzt sie und dunstet lange Zeit Ammoniak ab, dem sich Dämpfe des Productes der Einwirkung beider Körper beimischen. Nach 8 stündigem Erhitzen war über die Hälfte des Gewichts der Mischung verflüchtigt, der Rückstand löste sich in Wasser leicht auf und krystallisirte beim langsamen Verdunsten der Lösung.

Wegen der Flüchtigkeit dieser Substanz wurde der Versuch in einer Retorte wiederholt. Das hierbei erhaltene Destillat, welches viel Wasser enthielt, weil die Mischung in wässriger Lösung in die Retorte gebracht war, enthielt viel Ammoniak, aber kein Aethylamin. Der Rückstand in der Retorte wurde mit absolutem Alkohol behandelt, der eine kleine Menge einer in kleinen Nadeln krystallisirten, in Wasser leicht löslichen Substanz ungelöst liess, deren Menge aber für eine nähere Untersuchung zu gering war. Die alkoholische Lösung wurde im Wasserbade zur Trockne gebracht, in wenig Wasser gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schieden sich ziemlich grosse, tafelförmige Krystalle ab, die aus einer Mischung von Alkohol und Aether umkrystallisirt wurden.

Diese Krystalle sind nach der Formel $C_5H_8N_2O_2$ zusammengesetzt, sie sind der *Aethyl-Oxäthylenharnstoff*, das Aethylderivat des Hydantoïns, welches von Baeyer als Oxäthylenharnstoff (Glycolylharnstoff) erkannt ist.

Unter der Voraussetzung, dass dem Harnstoff seiner einsäurigen Natur wegen die Formel $N\left\{\begin{matrix}CO\\NH_4\end{matrix}\right.$ zukommt, ist die rationelle Formel des neuen Körpers $N\left\{\begin{matrix}CO\\N\ (C_2H_5, C_2H_2O, H)\end{matrix}\right.$ und seine Bildung erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$N\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ \left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\\H\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}CO\\NH_4\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}CO\\N(C_2H_5, C_2H_2O, H)\end{matrix}\right. + NH_3 + H_2O.$$

Der Aethyl-Oxäthylenharnstoff krystallisirt in grossen rhombischen Prismen, mit so starker Abstumpfung der scharfen Prismenkante, dass die Krystalle tafelförmig erscheinen. Er ist in Wasser und Alkohol äusserst leicht, in Aether schwieriger löslich. Die wässrige Lösung reagirt ganz neutral und in der That ist die Substanz ganz indifferent, verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren. Sie schmilzt schon im Wasserbade und erstarrt, namentlich, wenn sie etwa bis 120° erhitzt war, nur schwer und langsam, wieder. In einer Röhre längere Zeit auf 100° erhitzt, sublimirt sie langsam und bildet einen weissen unkrystallinischen Anflug, stär-

ker erhitzt, kommt sie ins Kochen und hinterlässt einen braunschwarzen Rückstand. Ammoniak wird dabei nicht gebildet.

Dieser Versuch machte es wahrscheinlich, dass beim Erhitzen von Glycocoll und Harnstoff Hydantoïn gebildet werde, es zeigte sich jedoch, dass dies nicht geschieht.

Ein Gemisch von Glycocoll mit einem geringen Ueberschuss von Harnstoff schmolz beim Erhitzen auf 120° und zuletzt auf 125° zusammen, bräunte sich etwas, und entwickelte etwas Ammoniak und kohlensaures Ammoniak. Der Rückstand war in kochendem Alkohol nur sehr wenig löslich, zerging aber darin zu einer dickflüssigen Masse. Der geringe, beim Verdunsten des Alkohols bleibende Rückstand hatte entschieden saure Reaction, war syrupförmig und es bildeten sich darin nur wenige kleine mikroskopische Täfelchen. Ein Versuch diesen Körper durch Alkoholzusatz zu der wässrigen Lösung oder Aetherzusatz zu der Lösung in verdünntem Alkohol krystallisirt zu erhalten, gelang nicht. Kupferoxydhydrat wurde davon mit grünlich-blauer Farbe gelöst, aber es gelang nicht aus der Lösung Krystalle abzuscheiden. Sie wurde deshalb mit Schwefelwasserstoff wieder vom Kupfer befreit, dann mit Baryt übersättigt und verdunstet. Dabei entwickelte sich reichlich Ammoniak. Nachdem durch Kohlensäure der überschüssige Baryt entfernt war, wurde zur Trockne abgedampft. Das zurückbleibende Barytsalz, welches nicht krystallisirte, besass nach wiederholter Reinigung alle Eigenschaften und auch nahezu die Zusammensetzung von Baeyer's *Hydantoïnsaurem Baryt* $C_3H_5N_2BaO_3$. Als dies Barytsalz mit verdünnter Schwefelsäure genau zersetzt wurde, resultirte eine sauer reagirende, im Wasserbade zu einem dicken Syrup eintrocknende Substanz, aber als diese in nicht ganz dem gleichen Volumen heissen Wassers gelöst war, erstarrte die Lösung beim Erkalten zu einer festen Masse, die, von Neuem in etwas mehr heissem Wasser gelöst in farblosen, durchsichtigen, sauer reagirenden Krystallen anschoss, welche sich in kochendem Wasser in jedem Verhältniss, in kaltem dagegen weniger leicht lösten. Dies sind die Eigenschaften der von Rheineck (Ann. d. Ch. u. Ph. 131, 119) dargestellten Glycolursäure, welche aller Wahrscheinlichkeit zufolge mit Baeyer's Hydantoïnsäure identisch ist. Dass Baeyer diese nur als Syrup erhalten hat, würde sich

leicht erklären, wenn er sie durch Abdampfen ihrer Lösung im Wasserbade dargestellt haben sollte.

Die Bildung der Hydantoïnsäure oder des Acglycolylharnstoff's aus Harnstoff und Glycocoll erklärt sich durch folgende sehr einfache Gleichung:

$$N\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O\\H\\H\end{matrix}\right. + N\left\{\begin{matrix}CO\\NH_4\end{matrix}\right. = N\left\{\begin{matrix}CO\\N\left(\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\H\end{matrix}\right\}O,H_3\right)\end{matrix}\right. + NH_3$$

Es bildete sich bei den obigen Versuchen offenbar zuerst das Ammoniaksalz der Säure.

Ueber Monosulfacetamid und Monosulfacetsäure [1]).

Von Dr. *Ernst Schulze.*

Assistent am chem. Univ.-Laborat. zu Jena.

(Jenaer Zeitschr. u. s. w. I. 2. (1864) 1 u. I. 4. (1864) 470).

Der Monochloressigsäure-Aether verwandelt sich beim Behandeln mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak nach Willm [2]) in Alkohol und Chloracetamid

$$C_2H_4ClNO\left(\left.\begin{matrix}CH^2\text{-}CO^2\\CCl^2CO^2\end{matrix}\right\}H^6N^2\right).$$

Leitet man durch eine conc. alkoholische, mit etwas conc. Ammoniakflüssigkeit vermischte Lösung von Chloracetamid Schwefelwasserstoff, so bemerkt man nach einiger Zeit die Ausscheidung eines weissen krystallinischen Niederschlags, der aus Salmiak und einem in Alkohol sehr schwer löslichen, schwefelhaltigen Amide besteht. Da letzteres in Wasser weit schwerer löslich als der Salmiak ist, so lässt es sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren voll-

---

1) Der Uebersichtlichkeit wegen drücken wir die Zusammensetzung der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen durch die empirischen Formeln mit Zugrundelegung der allgemeiner üblichen Atomgewichte aus und fügen in Parenthese die vom Verf. benutzten Formeln bei.

2) Ann. d. Ch. u. Ph. 102, 109. F.

ständig von demselben befreien. Man erhält es dann in kleinen glänzenden Krystallen, anscheinend Quadratoctaëder, welche meist weiss und porzellanartig sind. Beim Erhitzen schmelzen sie zuerst und erstarren krystallinisch, stärker erhitzt zersetzen sie sich unter Entwicklung des Geruchs nach Schwefelammonium. Kalte Natronlauge lässt sie unverändert, beim Erwärmen werden sie von ihr, oder von Barytwasser unter Ammoniakentwicklung zersetzt; der Rückstand enthält kein Schwefelalkali, sondern das Natron- oder Barytsalz einer Säure. In conc. Salzsäure oder Salpetersäure lösen sie sich schon in der Kälte leicht auf. Die Lösung in Salpetersäure zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwicklung von Stickoxydgas und giebt dann mit Chlorbarium einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Die Analyse ergab für die Krystalle eine Zusammensetzung, welche sich durch die Formel $C_4H_8N_2SO_2 \left(\begin{matrix}CH^2CO^2 \\ CS^2CO^2\end{matrix}\right\} H^4N^2\Big)$ ausdrücken lässt.

Bei dieser Art der Darstellung ist die Ausbeute an Sulfacetamid eine verhältnissmässig geringe. Aus dem alkoholischen Filtrat von dem, dieses Amid enthaltenden Niederschlage lässt sich nichts mehr von demselben gewinnen. Beim theilweisen Abdestilliren des Alkohols scheiden sich allerdings aufs Neue Krystalle ab, aber diese — kleine, büschelförmig vereinigte Prismen — waren kein Sulfacetamid, sie waren löslicher in Alkohol und hatten einen weit höheren Schwefelgehalt. Als Mittel von 2 Bestimmungen wurden 37,66 % S gefunden. Vielleicht ist diese Verbindung nach der Formel $C_4H_{10}N_2S_2O_2 \left(\begin{matrix}CH^2CO^2 \\ CS^2CO^2, H^2S^2\end{matrix}\right\} H^6N^2\Big)$ zusammengesetzt, welche 35,16 % S verlangt, und also wohl das Amid der Sulfoglycolsäure.

Eine weit grössere Ausbeute an Sulfacetamid erhält man beim Behandeln von Monochloracetamid mit einer alkoholischen Lösung von Einfach-Schwefelammonium. Absoluter Alkohol wurde mit trocknem Ammoniakgas gesättigt, die Flüssigkeit in 2 gleiche Theile getheilt, der eine mit trocknem Schwefelwasserstoff gesättigt und dann der zweite hinzugefügt. Diese Lösung wurde nach und nach zu einer conc. Lösung von Monochloracetamid in absolutem Alko-

hol hinzugefügt. Die Einwirkung beginnt sogleich; Geruch und alkalische Reaction des Schwefelammoniums sind nach einiger Zeit verschwunden, schon nach Zusatz der ersten Antheile desselben bemerkt man die Ausscheidung kleiner weisser Krystalle des Sulfacetamids, welche sich, besonders beim Umschütteln der Flüssigkeit, rasch vermehren. Man fährt mit dem Zusatze von Schwefelammonium nur so lange fort, bis die gelbe Farbe und der Geruch desselben nicht mehr verschwinden. Die Krystalle scheiden sich in so reichlicher Menge aus, dass, bei Anwendung einer recht conc. Lösung von Chloracetamid, die ganze Flüssigkeit zu einem dünnen Brei wird.

Das durch Salmiak verunreinigte Sulfacetamid wird nach einiger Zeit abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, ausgepresst und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser vom Salmiak befreit. Der Process der Bildung lässt sich durch die Formel

$$2C_2H_4ClNO + (NH_4)_2S = C_4H_8N_2SO_2 + 2NH_4Cl$$

$$\left(\left.\begin{matrix}CH^2\,CO^2\\CCl^2CO^2\end{matrix}\right\}H^6N^2 + 2NH^4S = \left.\begin{matrix}CH^2CO^2\\CS^2\,CO^2\end{matrix}\right\}H^6N^2 + 2NH^4Cl\right)$$

ausdrücken.

Die vom Sulfacetamid abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit enthält neben Salmiak nur höchst geringe Mengen der zweiten schwefelhaltigen Verbindung. Wahrscheinlich entsteht letztere durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff-Ammonium auf Chloracetamid.

Um aus dem Amide die Monosulfacetsäure zu erhalten, wurde die mässig verdünnte, wässrige Lösung desselben mit reinem Barythydrat so lange gekocht, bis keine Entwicklung von Ammoniak mehr bemerkt werden konnte. Die erhaltene Lösung des Barytsalzes, welche nicht die geringste Menge von Schwefelbaryum enthielt, wurde, nachdem der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt war, im Wasserbade eingedampft. Wenn die Flüssigkeit eine gewisse Concentration erreicht hat, so scheidet sich während des Abdampfens der monosulfacetsaure Baryt in weissen, mikrokrystallinischen Krusten aus. Die wässrige Lösung desselben wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der krystallinische Niederschlag von monosulfacetsaurem Bleioxyd liefert, mit Wasser angerührt und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, eine Lösung der freien Säure.

Auch der Monochloressigsäure-Aether zersetzt sich beim Behandeln mit Schwefelammonium leicht. Man erhält neben Salmiak ein in Wasser unlösliches, schwefelhaltiges Oel, welches wahrscheinlich der Aether der Monosulfacetsäure ist. Da dieses Oel aber nicht frei von Chlor war und ausserdem überschüssigen Schwefel aufgelöst zu enthalten schien, wurde dasselbe nicht analysirt, sondern nur constatirt, dass es beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak Sulfacetamid liefert.

Eben so leicht, wie das Sulfacetamid, lässt sich aber auch das monosulfacetsaure Ammoniak aus der entsprechenden Verbindung der Monochloressigsäure erhalten. Zur Darstellung desselben wurde eine concentrirte Lösung des monochloressigsauren Ammoniaks, wie man sie durch Auflösen von krystallisirter Monochloressigsäure in möglichst wenig Wasser und vorsichtiger Neutralisation derselben mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit erhält, mit etwa dem doppelten Volum absoluten Alkohols vermischt und nach und nach mit alkoholischem Schwefelammonium gesättigt. Das monosulfacetsaure Ammoniak scheidet sich gewöhnlich erst dann, wenn man sich dem Puncte der Sättigung nähert, in kleinen, sternförmig vereinigten, nadelförmigen Krystallen in reichlicher Menge aus. Dasselbe ist noch verunreinigt durch gleichzeitig ausgeschiedenen Salmiak und da es in Wasser äusserst leicht löslich ist, so lässt es sich durch Umkrystallisiren nicht von ihm befreien. Um denselben zu entfernen, löst man es in möglichst wenig Wasser und vermischt die Lösung mit dem 2- bis 3-fachen Volum starken Alkohols. Der grösste Theil des Salzes scheidet sich wieder krystallinisch aus, während der Salmiak in Lösung bleibt.

Will man das Ammoniaksalz zur Darstellung der Säure benutzen, so braucht der Salmiak nicht entfernt zu werden. Man löst das unreine Salz in Wasser, fällt die Lösung mit essigsaurem Blei aus und zerlegt den mit Wasser angerührten Niederschlag mit Schwefelwasserstoff. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung der freien Säure dampft man im Wasserbade auf ein kleines Volumen ein und lässt zweckmässig unter dem Exsiccator krystallisiren.

Die *Monosulfacetsäure* krystallisirt in farblosen, dünnen Tafeln, welche bei langsamer Ausbildung eine bedeutende Grösse erreichen.

Sie gehören dem rhombischen System an und haben Winkel von 105 und 127½°. Sie sind wasserfrei und luftbeständig, schmelzen unzersetzt bei 129° und erstarren krystallinisch; bei stärkerem Erhitzen in einem Glasröhrchen werden sie unter Entwicklung eines zwiebelartigen Geruch's zersetzt; auf dem Platinblech vorsichtig erhitzt, schmelzen sie zuerst und verflüchtigen sich dann anscheinend unzersetzt ohne Kohleabscheidung. Sie lösen sich leicht in Wasser (in 2,37 Th. von 18°) und Alkohol. Kochende Salpetersäure zersetzt sich unter Entwicklung rother Dämpfe und Bildung von Schwefelsäure und Oxalsäure. Ihre wässrige Lösung wird durch Blei- und Silberlösung gefällt.

Die Analyse ergab für die freie Säure die Formel

$$C_4H_6SO_4\left(\begin{matrix}CH^2CO^2\\CS^2CO^2\end{matrix}\begin{Bmatrix}H^2O^2\\H^2O^2\end{Bmatrix}\right).$$

Die Monosulfacetsäure ist zweibasisch. Ihre Salze sind meist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und krystallisiren leicht; das Blei- und Silbersalz sind schwer lösliche krystallinische Niederschläge.

Das *neutrale Kalisalz*, durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali erhalten, krystallisirt in breiten farblosen Prismen, die in feuchter Luft allmählig zerfliessen und bei 120° ein Molec. (2 Aequivalente) Wasser verlieren. Alkohol scheidet das Salz aus seiner Lösung zuerst als conc. wässrige Lösung ab, welche sich allmählig in Krystalle verwandelt.

Das *saure Kalisalz*, durch Hinzufügung der nöthigen Säuremenge zur Lösung des neutralen Salzes erhalten, krystallisirt in farblosen, prismatischen Krystallen, welche wasserfrei und luftbeständig und in Wasser beträchtlich schwerer löslich sind, als das neutrale Salz.

Das *neutrale Ammoniaksalz*, dessen Darstellung oben angegeben ist, krystallisirt in grossen zerfliesslichen Prismen. Alkohol scheidet es aus der wässrigen Lösung in nadelförmigen Krystallen ab. Das *saure Ammoniaksalz* auf dieselbe Weise, wie das saure Kalisalz dargestellt, krystallisirt in schönen glasbellen, wasserfreien und luftbeständigen Prismen.

Das *Barytsalz* $C_4H_4Ba_2SO_4\left(\begin{matrix}CH^2CO^2\\CS^2CO^2\end{matrix}\begin{Bmatrix}H^2O^2\\Ba^2O^2\end{Bmatrix}\right)$, dessen Darstellung oben angegeben wurde, ist wasserfrei. Es scheidet sich in

ziemlich schwer löslichen, weissen, krystallinisch schimmernden Krusten ab. Die heiss gesättigte Lösung des Salzes liefert beim Erkalten keine Krystalle.

Das *neutrale Bleisalz* $C_4H_4Pb_2S\Theta_4\left(\begin{matrix}CH^2CO^2\\CS^2CO^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^2O^2\\Pb^2O^2\end{matrix}\right.\right)$ entsteht als schön krystallinischer Niederschlag auf Zusatz von essigsaurem Blei zur Lösung des Ammoniak- oder Barytsalzes. Unter dem Vergrösserungsglase erscheint derselbe als aus kleinen Blättchen zusammengesetzt, welche ziemlich gross werden, wenn der Niederschlag sich in verdünnten, heissen Lösungen bildet. In verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit. In heissem Wasser ist er beträchtlich löslich und krystallisirt daraus in kleinen Blättchen. Er ist leicht löslich in verd. Salpetersäure. Das Salz ist wasserfrei und lässt sich ohne Zersetzung bis 200° erhitzen.

Ein krystallinisches basisches Salz von der Formel

$$C_4H_4Pb_2S\Theta_4 + Pb_2\Theta$$

erhält man, wenn man eine annähernd mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure zu überschüssiger, kochender Lösung von basisch-essigsaurem Blei hinzufügt und das Kochen einige Zeit (1—2 Stunden) lang fortsetzt.

Das *Zinksalz* krystallisirt in kleinen, glänzenden, in Wasser schwer löslichen rhombischen Tafeln. Es enthält 4 Molec. (8 Aequival.) Wasser.

Das *Silbersalz* ist ein weisser, flockiger, fein krystallinischer, in Salpetersäure leicht löslicher Niederschlag, der sich am Lichte langsam dunkel färbt aber trocken bis 140° erhitzt werden kann, ohne sich zu schwärzen.

Monosulfacetsäure Aethyläther.

$$C_4H_4(C_2H_5)_2S\Theta_4\left(\begin{matrix}CH^2CO^2\\CS^2CO^2\end{matrix}\left\{\begin{matrix}H^2O^2\\2(C^2H^4,HO)\end{matrix}\right.\right).$$

Zur Darstellung desselben wurde die Säure in ihrem mehrfachen Gewichte absoluten Alkohols gelöst, die Lösung mit trocknem Salzsäuregas gesättigt und eine Zeitlang im Wasserbade erhitzt. Nach mehrtägigem Stehen wurde der Aether mit Wasser abgeschieden, gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Er bildet eine farblose, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit, unlöslich in Was-

ser, leicht löslich in Alkohol. Er siedet grösstentheils unzersetzt zwischen 240 und 250°. Mit alkoholischem Ammoniak vermischt, liefert er nach 1—2 Tagen Krystalle von Monosulfacetamid.

Die Versuche zur Darstellung eines Chlorürs der Säure haben zu keinem befriedigenden Resultat geführt. Beim Erhitzen der trocknen Säure mit dem 3fachen Gewicht Phosphorsuperchlorid entsteht zwar allmählig unter reichlicher Salzsäureentwickelung eine farblose Flüssigkeit, welche vermuthlich das Chlorür der Säure enthält. Dasselbe lässt sich jedoch nicht vom Phosphoroxychlorid befreien; denn schon bei der Temperatur, bei welcher das letztere siedet, beginnt es sich zu zersetzen.

Vermischt man die durch Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf die Säure erhaltene Flüssigkeit mit absolutem Alkohol und giesst das erhaltene Product in Wasser, so scheidet sich ein schwefelhaltiges Oel ab. Dasselbe scheint jedoch nicht identisch mit dem Aether der Monosulfacetsäure zu sein; denn es lieferte mit alkoholischem Ammoniak nicht Monosulfacetamid, sondern zersetzte sich unter Bildung von Schwefelammonium.

Der Verfasser bemerkt, dass er der neuen Säure den Namen Monosulfacetsäure in Rücksicht auf ihre Bildungsweise gegeben habe, er macht übrigens darauf aufmerksam, dass sie auch als eine *Diglycolsäure* betrachtet werden kann, in welcher ein Atom (2 Atome des Verf.s) Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist. Giebt man mit Heintz der Diglycolsäure die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_3\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$, so würde man der neuen Säure die Formel $\left.\begin{matrix}C_4H_4\Theta_2S\\H^2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ und den Namen Sulfo- oder Thiodiglycolsäure geben können.

Es ist bis jetzt nicht gelungen, Zersetzungsproducte der Säure zu erhalten, welche zu Schlüssen auf die Constitution derselben berechtigten. Natriumamalgam und Jodphosphor verändern dieselbe nicht. Durch Kochen mit Silberoxyd haben die Verbindungen der Säure bis jetzt nicht in ein völlig schwefelfreies Product übergeführt werden können. Der Verf. ist noch mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt und will später wieder darüber berichten.

Ueber einige Derivate des Aceton's und die Umwandlung desselben in Allylen.

Von *G. Borsche* und *R. Fittig.*

(Ann. d. Chem. u. Pharm. 133, 111).

Beim Behandeln des Acetons mit Phosphorchlorid entsteht nach Friedel eine mit dem Propülenchlorür isomere, *Methylchloracetol* genannte Verbindung $C_3H_6Cl_2$. Neben dieser erhielt Friedel ein anderes Chlorür C_3H_5Cl, welches auch aus dem Methylchloracetol leicht beim Behandeln mit Natriumalkoholat, Ammoniak und Silbersalzen entstand und welches nach Friedel identisch mit dem Monochlorpropylen ist.

Das Dichloraceton $C_3H_4Cl_2O$ verhält sich ähnlich gegen Phosphorchlorid; es wird ebenfalls nach der Gleichung:

$$C_3H_4Cl_2O + PCl_5 = C_3H_4Cl_4 + PCl_3O$$

zersetzt, aber die Einwirkung des Phosphorchlorids findet nur langsam statt. Man kann ein Gemenge von Dichloraceton mit Phosphorchlorid destilliren, ohne dass beide Körper wesentlich zersetzt werden. Zur Darstellung der Verbindung $C_3H_4Cl_4$, welche wir *Dichloracetonchlorid* nennen, ist ein längeres, mehrtägiges Kochen am umgekehrten Kühler nothwendig. Als beim Erkalten kein Phosphorchlorid mehr herauskrystallisirte, wurde das Product mit Wasser vom gebildeten Oxychlorid und unzersetzten Superchlorid befreit und durch Destillation das nicht angegriffene Dichloraceton entfernt.

Das Dichloracetonchlorid ist ein farbloses, bei 153° siedendes, in Wasser unlösliches Oel von eigenthümlichem, nicht unangenehmen Geruch. Sein spec. Gewicht beträgt 1,47 bei 13°. Es ist verschieden von dem gleich zusammengesetzten Dichlorpropylenchlorür, welches nach Cahours bei 195—200° also fast 50° höher siedet.

Bei der Reinigung dieser Verbindung durch Destillation, wurde eine kleine Menge einer höher siedenden Flüssigkeit erhalten. Nachdem diese bei mehreren Darstellungen gesammelt war, gelang es, daraus eine bei 194° constant siedende Verbindung abzuscheiden, welche nach der Formel $C_3H_3Cl_5$ zusammengesetzt und demnach *Trichloracetonchlorid* war, das seine Entstehung offenbar einer gerin-

gen Verunreinigung des Dichloracetons mit Trichloraceton verdankte. Alkoholisches Kali wirkt auf Dichloracetonchlorid eben so, wie auf die isomere Propylenverbindung ein. Durch Austritt von 1 Mol. Salzsäure entsteht eine nach der Formel $C_3H_3Cl_3$ zusammengesetzte Verbindung. Die Identität der aus dem Methylchloracetol entstehenden Verbindung C_3H_5Cl mit dem einfach gechlorten Propylen macht es wahrscheinlich, dass auch diese Verbindung identisch mit dem Trichlorpropylen ist. Da indess die Eigenschaften des dreifach gechlorten Propylen's bis jetzt nicht bekannt sind, nennen wir die von uns dargestellte Verbindung einstweilen *Isotrichlorpropylen*. Es ist eine angenehm aromatisch riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 115° und bei 14° das spec. Gewicht 1,387 hat.

Alkoholisches Ammoniak wirkt genau so, wie alkoholisches Kali. Selbst bei Anwendung von viel überschüssigem Ammoniak und Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 140° geht die Einwirkung nicht weiter, als bis zur Bildung von Isotrichlorpropylen, da dieses, wie wir uns durch einen directen Versuch überzeugten, durch alkoholisches Ammoniak bei 140° nicht angegriffen wird.

Das Trichloracetonchlorid liefert mit alkoholischem Kali eine dem Isotrichlorpropylen sehr ähnliche Flüssigkeit $C_3H_2Cl_4$, welche bei 165° siedet.

Metallisches Natrium wirkt sehr heftig auf das Dichloracetonchlorid ein. Mässigt man die Reaction durch Verdünnung mit dem 4fachen Volumen eines über 100° siedenden indifferenten Kohlenwasserstoffs, so findet erst beim Erwärmen eine Gasentwicklung statt, welche man durch stärkeres Erwärmen oder Abkühlen beliebig beschleunigen oder verlangsamen kann. Dieses Gas besitzt alle Eigenschaften des Allylens. Es wird von einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung vollständig absorbirt unter Bildung eines zeisiggelben Niederschlag's, der bei gelindem Erwärmen verpufft, auf Brom sich entzündet und mit concentrirter Salzsäure in der Kälte, mit verdünnter beim Erwärmen ein eigenthümlich riechendes Gas entwickelt.

Das Natrium zersetzt demnach das Dichloracetonchlorid nach der Gleichung

$$C_3H_4Cl_4 + Na_4 = C_3H_4 + 4NaCl$$

und diese Reaction verläuft ganz glatt. Wir haben das Gas direct in Brom geleitet und auf diese Weise reines Allylendibromür $C_3H_4Br_2$ erhalten, welches Sawitsch, der Entdecker des Allylen's, nicht in reinem Zustande erhalten konnte. Es ist eine bei 130 — 131° constant siedende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bei 15° = 2,00 ist. Das Allylendibromür ist verschieden vom gleich zusammengesetzten zweifach bromwasserstoffsauren Glycidäther, der nach Reboul bei 151—152° siedet und ebenfalls verschieden vom zweifach gebromten Propylen, dessen Siedepunct nach Cahours bei 120° liegt. Bei Abschluss des Lichtes verbindet das Dibromür sich direct und ohne Entwicklung von Bromwasserstoffsäure mit noch zwei Atomen Brom zu einem schweren, flüssigen, nicht unzersetzt destillirbaren Tetrabromür $C_3H_4Br_4$.

Gleichzeitig mit unserer Untersuchung stellte Oppenheim (Bull. de la soc. chim. 1864, Juill.) die Bromverbindungen des nach der Methode von Sawitsch aus Brompropylen dargestellten Allylen's dar. Die Eigenschaften derselben stimmen in jeder Hinsicht mit den obigen überein, so dass die Identität unseres Allylens mit dem von Sawitsch unzweifelhaft ist.

Das Dichloracetonchlorid und das Isotrichlorpropylen absorbiren Chlor unter Entwicklung von Salzsäure und liefern ein krystallinisches, leicht flüchtiges, dem Anderthalb-Chlorkohlenstoff sehr ähnliches Product, welches nach der Formel $C_3H_3Cl_5$ zusammengesetzt zu sein scheint.

Ueber einige Derivate des Glycerins.

Mitgetheilt von *Rudolph Fittig.*

Das Verhalten des in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Dichloracetonchlorids gegen metallisches Natrium, machte es wahrscheinlich, dass dasselbe das wirkliche Tetrachlorid des Allylen's sei und diese Vermuthung gewann an Wahrscheinlichkeit seitdem durch die Beobachtungen von Caventou, Reboul und Ber-

thelot fest gestellt ist, dass trotz der grossen Verwandtschaft der Allylenreihe zur Aethylenreihe doch die gleich zusammengesetzten Derivate beider Reihen wesentlich verschieden von einander sind, denn daraus folgt, dass das Dichlorpropylenchlorür nicht als das wirkliche Tetrachlorid des Allylens betrachtet werden kann. Es blieb indess noch zu entscheiden, ob nicht andere dem Dichloracetonchlorid isomere Verbindungen bei der Einwirkung von metallischem Natrium ebenfalls Allylengas liefern würden.

Die nachfolgenden zur Entscheidung dieser Frage angestellten Versuche sind auf meine Veranlassung von Herrn W. Pfeffer ausgeführt worden.

Der von Reboul entdeckte zweifach-salzsaure Glycidäther $C_3H_4Cl_2$ absorbirt im zerstreuten Lichte mit grosser Begierde Chlorgas, ohne dass sich auch nur eine Spur Salzsäure entwickelt. Unterwirft man, sobald das Chlor nicht mehr absorbirt wird die Flüssigkeit der Destillation so erhält man, neben einer sehr geringen Quantität höher siedender Producte, eine bei 164° constant siedende farblose Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_3H_4Cl_4$, die in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol leicht löslich ist, angenehm ätherisch riecht und bei 17° das spec. Gewicht 1,496 hat. Diese Verbindung, die also durch directe Vereinigung des zweifach chlorwasserstoffsauren Glycidäthers mit 2 Atomen Chlor entstanden ist, unterscheidet sich eben so wesentlich von dem 11° niedriger siedenden Dichloracetonchlorid, wie von Cahours' 31—36° höher siedendem Dichlorpropylenchlorür. Gegen alkoholisches Kali verhält sie sich in so weit wie die beiden isomeren Verbindungen, als sie unter Verlust von Salzsäure in eine nach der Formel $C_3H_3Cl_3$ zusammengesetzte Verbindung übergeht, aber diese ist mit dem Isotrichlorpropylen nur isomerisch nicht identisch, denn sie siedet constant bei 142°, also 27° höher, als die Verbindung aus Aceton und besitzt bei 20° das spec. Gewicht 1,414.

Sehr deutlich zeigt sich die Verschiedenheit dieser Verbindungen beim Verhalten gegen alkoholisches Ammoniak. Während das Dichloracetonchlorid selbst durch überschüssiges Ammoniak nur in Isotrichlorpropylen verwandelt wird, liefert die Chlorverbindung des zweifach salzsauren Glycidäthers neben Salmiak eine chlorhaltige Base für welche die Analyse die Formel $C_6H_7Cl_4N$ ergab.

Sie ist ein schweres, farbloses, stark alkalisch reagirendes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether leicht lösliches Liquidum, welches für sich nicht unzersetzt, wohl aber mit Wasserdämpfen destillirt werden kann. Die Bildung dieser Base, deren rationelle Formel offenbar $N \begin{cases} C_3H_3Cl_2 \\ C_3H_3Cl_2 \\ H \end{cases}$ ist, erfolgt nach den einfachen Zersetzungsgleichungen

$$C_3H_4Cl_4 + NH_3 = C_3H_3Cl_3 + NH_4Cl$$

$$2C_3H_3Cl_3 + 3NH_3 = (C_3H_3Cl_2)_2HN + 2NH_4Cl.$$

Sie steht in naher Beziehung zu Simpson's *Dibromallylamin* $N \begin{cases} C_3H_4Br \\ C_3H_4Br \\ H \end{cases}$, welches nach Reboul auch bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf zweifach bromwasserstoffsauren Glycidäther nach der Gleichung

$$2C_3H_4Br_2 + 3NH_3 = (C_3H_4Br)_2HN + 2NH_4Br$$

entsteht.

Das *salzsaure Salz* der neuen Base $C_6H_7Cl_4N,HCl$ krystallisirt in kleinen, farblosen in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln. Es bildet mit Platinchlorid eine in rubinrothen, sternförmig vereinigten kleinen Prismen krystallisirende Verbindung $C_6H_7Cl_4N,HCl,PtCl_2$, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich ist.

Das *saure oxalsaure Salz* $C_6H_7Cl_4N,C_2H_2O_4$ krystallisirt in farblosen, seidenglänzenden Blättchen, die sich in kaltem Wasser und Alkohol sehr schwer, in heissem Wasser leichter lösen.

Sehr charakteristisch ist ferner das Verhalten der Chlorverbindung des zweifach salzsauren Glycidäthers gegen metallisches Natrium. Da die Einwirkung ausserordentlich heftig war, wurde der Versuch genau auf dieselbe Weise, wie mit dem Dichloracetonchlorid angestellt. Die Chlorverbindung wurde mit dem 4fachen Volumen der über 100° siedenden, mit Natrium gereinigten Kohlenwasserstoffe des käufligen Benzol's verdünnt, dann etwas mehr als die zur Zersetzung nöthige Menge Natrium in dünnen Stückchen hinzugefügt und durch vorsichtiges Erwärmen eine langsame

Gasentwicklung bewirkt. Dieses Gas erzeugte in einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung einen Niederschlag, der alle Eigenschaften des Allylenkupfers besass. Er wurde gesammelt, durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure zersetzt und das Gas in Brom aufgefangen. Die so erhaltene Bromverbindung siedete nach dem Waschen und Trocknen sofort constant bei 129—131°, besass bei 18° das spec. Gewicht 1,943 und lieferte mit Brom im Dunkeln ein nicht unzersetzt siedendes Tetrabromür. Die Identität dieses Gases mit dem Allylen ist demnach unzweifelhaft und es kann als bewiesen betrachtet werden, dass die beiden isomeren, aber völlig verschiedenen Chlorverbindungen $C_3H_4Cl_4$ mit Natrium denselben Kohlenwasserstoff liefern. Während aber das aus dem Dichloracetonchlorid entwickelte Gas sofort und vollständig von der Kupferlösung absorbirt wird, erzeugt das aus der Chlorverbindung des zweifach salzsauren Glycidäthers entwickelte nur einen verhältnissmässig geringen Niederschlag und geht zum Theil unabsorbirt durch die Lösung hindurch. Als bei einem Versuche das Gas durch zwei Cylinder mit der Kupferlösung geleitet wurde, bildete sich nur in dem ersten der Niederschlag, aber trotzdem entwich während der ganzen Operation aus dem zweiten Cylinder ein stark riechendes Gas. Unter gewissen, noch nicht genau bekannten Verhältnissen, entsteht sogar in der Kupferlösung gar kein Niederschlag. Herr Pfeffer hat mehrmals bei anscheinend gleicher Behandlung kaum eine Spur von Allylenkupfer erhalten. Das aus dem Dichloracetonchlorid dargestellte Gas lieferte mit Brom sofort reines Allylendibromür, als aber das aus der isomeren Glycidverbindung abgeschiedene Gas ohne vorheriges Durchleiten durch die Kupferchlorürlösung in Brom geleitet wurde, entstand ein Bromür, welches bei mehrmals wiederholter Destillation erst zwischen 137° und 144° siedete, aber trotzdem genau die Zusammensetzung des Allylendibromürs hatte. Es scheint, als ob dies Bromür ein durch Destillation nur schwer trennbares Gemisch von Allylenbromür mit dem isomeren zweifach bromwasserstoffsauren Glycidäther ist, der nach Reboul bei 151°—152° siedet und dass demnach Natrium aus der Chlorverbindung $C_3H_4Cl_4$ neben wirklichem Allylen einen damit isomeren Kohlenwasserstoff liefert, welcher von der Kupferchlorürlösung nicht absorbirt wird

und mit Brom zusammengebracht wieder zweifach bromwasserstoffsauren Glycidäther liefert.

Weitere Versuche werden dies entscheiden.

Als Herr **Pfeffer** den zweifach chlorwasserstoffsauren Glycidäther auf die oben beschriebene Weise mit Natrium zersetzte, zeigten sich genau dieselben Erscheinungen, wie bei Anwendung der Chlorverbindung desselben. Auch aus dieser Verbindung wurde nach vorheriger Darstellung der Kupferverbindung reines Allylen erhalten.

Ueber eine neue Oxydationsstufe des Nickels und die maassanalytische Bestimmung desselben.

Von Dr. *C. Wicke.*

Die in dem Folgenden niedergelegten Resultate wurden bereits vor längerer Zeit erhalten, und ich habe nur desshalb mit der Veröffentlichung derselben gezögert, weil ich hoffte, die Untersuchung von Neuem aufnehmen und vervollständigen zu können. Leider wurde ich bis jetzt daran verhindert, und wenn ich dennoch die Resultate derselben mittheile, so geschieht es in der Hoffnung, dass andere Chemiker angeregt werden möchten, meine Versuche zu prüfen und den Gegenstand einer spezielleren Untersuchung zu unterwerfen.

Die bis jetzt bekannten Oxyde des Nickels sind das Nickeloxydul und das Nickelsuperoxyd oder Nickelsesquioxyd. Das letztere ist durch Säuren wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure leicht in Nickeloxydul überführbar; aber auch schwefelige Säure, unterschwefelige Säure, arsenige Säure, selbst wenn sie an ein Alkali gebunden, vermögen das Nickelsuperoxyd zu Nickeloxydul zu reduziren. Auf dieses letztere Verhalten habe ich versucht, eine Methode der maassanalytischen Bestimmung des Nickels zu gründen. Ist man z. B. im Stande, die Menge der arsenigen Säure zu messen, welche eine gewogene Probe der in Nickelsuperoxyd verwandelten Nickelverbindung zu Arseniksäure zu oxydiren

vermag, so ist hiermit ein Anhaltepunkt zur Ermittelung des Nickelgehaltes gegeben.

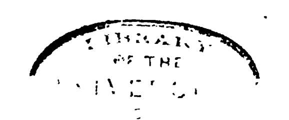
Die Zersetzung würde nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$2(Ni_2O_3) + AsO_3 = AsO_5 + 4NiO.$$

Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

Eine gewogene Menge von schwefelsaurem Nickeloxydul-Kali wurde in einem etwa $^1/_2$ Ltr. grossen Kolben nach dem Auflösen mit Aetzkali gefällt und dann mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natron behandelt. Wenn selbst nach einiger Zeit noch freies Chlor vorwaltet, kann man sicher sein, dass alles Nickeloxydul in die höhere Oxydationsstufe umgewandelt ist. Vom Vorhandensein des überschüssigen Chlors überzeugt man sich am besten auf die Weise, dass man mittelst eines Glasstabes einen Tropfen der Flüssigkeit durch zwei übereinandergelegte Stücke Fliesspapier filtrirt und dann mit Jodkaliumstärkekleister betupft. Die Filtration ist desshalb nothwendig, weil das in der Flüssigkeit suspendirte Nickelsuperoxyd schon an und für sich Jod frei machen würde.

Nachdem man sich von der alkalischen Reaction der Flüssigkeit überzeugt, kocht man dieselbe längere Zeit, bis alle Gasentwicklung aufgehört hat und sich kein freies Chlor mehr nachweisen lässt. Die unterchlorige Säure wird hierbei unter Entwicklung von Sauerstoffgas vollständig zersetzt. Jetzt fügt man aus einer Bürette eine überschüssige Menge einer arsenigsauren Natronlösung von bekanntem Gehalte hinzu und erwärmt so lange, bis alles Nickelsuperoxyd zu Nickeloxydul von rein grüner Farbe reduzirt ist. Der obigen Gleichung zufolge, ist nun eine den 4 Atomen Nickeloxydul äquivalente Menge arseniger Säure zu Arseniksäure oxydirt, und es handelt sich nun noch darum, die überschüssig zugesetzte arsenige Säure zurück zu titriren, um die zur Reduktion nöthig gewesene Menge zu ermitteln. Dieses ist so ohne Weiteres nicht thunlich, da die arsenige Säure mit dem Nickeloxydul eine unlösliche Verbindung bildet. Man setzt desshalb so viel Weinsäure hinzu und digerirt so lange, bis Alles klar gelöst ist, giesst dann die Flüssigkeit in ein geräumiges Becherglas und verdünnt noch mit soviel Wasser, dass die Lösung nur noch



ganz schwach gefärbt erscheint. Nachdem man dieselbe mit kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction und mit etwas Stärkelösung versetzt hat, titrirt man mit der Jodflüssigkeit bis zur eintretenden Bläuung.

1 Gramm des Oxydes verbraucht im Mittel 22 cc der Arsenlösung, welche $^1/_{20}$ Atom As_2O_3 im Liter enthielt.

Bei den folgenden Versuchen wurde genau so verfahren wie vorher, nur mit dem Unterschiede, dass nach Zusatz des unterchlorigsauren Natrons nicht erwärmt, sondern die Flüssigkeit so lange sich selbst überlassen wurde, bis eine Probe derselben mit Jodkaliumstärkekleister keine Bläuung mehr hervorrief.

1 Gramm des Oxydes verbraucht jetzt im Mittel 32,8 cc der Arsenlösung.

Die letzteren Versuche weichen demnach total von den früheren Versuchen ab. Aber wir bemerken, dass zwischen den beiden Zahlen 22 und 32,8 ein ganz einfaches Verhältnis stattfindet, nämlich:

$$22 : 32{,}8 = 2 : 2{,}98 = 2 : 3.$$

Es geht hieraus hervor, dass wir es mit 2 verschiedenen Oxyden des Nickels zu thun haben, deren oxydirende Sauerstoffmengen durch die Verhältnisszahlen 2 und 3 repräsentirt werden, und von denen die zweite schon bei Siedhitze genau 1 Atom Sauerstoff verliert.

Drückt man die eine Verbindung durch die Formel aus:

$$Ni_4O_4 + O_2 = 2(Ni_2O_3),$$

so wird die andere dargestellt durch die Formel:

$$Ni_4O_4 + O_3 = Ni_4O_7.$$

Ein solches Atomenverhältniss erscheint auf den ersten Blick sehr unwahrscheinlich, da wir in der unorganischen Chemie kein Analogon besitzen; aber man könnte sich diese Oxydationsstufe des Nickels zusammengesetzt denken aus 1 At. Ni_2O_3 und 2 At. NiO_2, eines noch hypothetischen Superoxydes, welches dem Mangansuperoxyde entsprechen würde. Möglich, dass dasselbe nur bei noch niedrigerer Temperatur als die Verbindung Ni_4O_7 bestehen kann.

Die absoluten Mengen des Nickels berechnen sich aus den gewonnenen Resultaten wie folgt:

Bei den ersten Versuchen zu 12,82% und 13,04% Ni.

Bei den letzteren Versuchen müssen wir aber die Zersetzungsformel zu Grunde legen:

$$2Ni_4O_7 + 3AsO_3 = 8NiO + 3AsO_5,$$

und man erhält dann 12,89% und 12,94% Ni.

Mittel aller Versuche 12,92% Ni.

Das schwefelsaure Nickeloxydul-Kali ($NiO,SO_3+KO,SO_3+6aq.$) enthält 13,5% metallisches Nickel.

Die gefundenen Mengen, welche unter sich sehr gut übereinstimmen, sind also etwas zu niedrig ausgefallen, und der Grund hierfür dürfte in einer Verunreinigung der angewandten Substanz zu suchen sein.

Zum Schlusse will ich noch eines interessanten Verhaltens des Nickeloxyduls gegen schwefelige Säure erwähnen.

Stellt man frisch gefälltes Nickeloxydul, welches in Folge des überschüssig zugesetzten Fällungsmittels eine alkalische Reaction zeigen muss, unter eine Glasglocke neben schwefelige Säure oder ein doppelt schwefligsaures Salz, so beobachtet man zunächst, dass die Ränder der Substanz eine braune Färbung annehmen, welche sich allmälig durch die ganze Masse des Nickeloxyduls verbreitet und zuletzt in eine schwarze übergeht und zwar in Folge der Bildung von *Nickelsuperoxyd.* Ueberschüssige schwefelige Säure reducirt dasselbe wieder zu Nickeloxydul.

List vor Hannover im Januar 1865.

Ueber schwefligsaure Kobalt-Alkalisalze und die Löslichkeit des Kobaltoxydhydrats in conc. Kali- oder Natronlauge.

Von *W. Schultze.*

(Jen. Zeitschr. u. s. w. I. 4 (1864) 428.

1. *Schwefligsaures Kobaltoxydkali und Kobaltoxydnatron.*

Nach Geuther (Ann. d. Ch. u. Ph. 128, 163) entsteht bei der Einwirkung von neutr. schwefligsauren Kali oder Natron auf

feuchtes Kobaltoxydhydrat schwefligsaures Kobaltoxydkali, resp. Kobaltoxydnatron. Der Verf. hat auf Veranlassung von Prof. Geuther diese Doppelsalze einer nähern Untersuchung unterworfen.

Um die Doppelsalze zu erhalten, verfährt man folgendermassen: Man übergiesst feuchtes Kobaltoxydhydrat mit einer conc. neutralen oder schwach alkalischen Lösung von schwefligsaurem Kali oder Natron, erhitzt das Ganze längere Zeit, lässt absetzen und erkalten; darauf hebt man die über dem Bodensatze stehende Flüssigkeit ab, ersetzt sie durch eine neue Lösung von schwefligsaurem Alkali und kocht abermals anhaltend. Dies wiederholt man 3—4 Mal, um sicher sein zu können, dass alles Kobaltoxyd sich in Verbindung befinde. Der Bodensatz ist das Kobaltdoppelsalz. Die Wechselwirkung zwischen dem Kobaltoxyd und den schwefligsauren Alkalien geht in der Kälte langsam, in der Wärme rasch vor sich; in beiden Fällen wird die Einwirkung des schwefligsauren Kali's eher vollendet, als die des schwefligsauren Natrons.

Das *schwefligsaure Kobaltoxydkali* ist amorph, wenig löslich in wässriger schwefliger Säure und in Salzsäure. Conc. Kalilauge scheidet aus demselben beim Erwärmen schwarzes Kobaltoxyd ab und die über demselben stehende Flüssigkeit färbt sich prachtvoll blau. An der Luft verändert es sich sehr rasch, es wird schwarz, auch beim Waschen mit Wasser muss es eine Veränderung erleiden, denn das Waschwasser läuft immer opalisirend durch; unter Wasser in verschlossenen Flaschen hält es sich längere Zeit.

Da es sich ohne Zersetzung nicht trocknen liess, musste es zur Ermittelung seiner Zusammensetzung einer relativen Analyse unterworfen werden. Das Ergebniss derselben war, dass KaO und Co^2O^3 im Aequivalentverhältniss 1 : 1, Co^2O^3 und SO^2 im Aequivalentverhältniss 1 : 3,75 stehen. Daraus folgt

$$KaO : Co^2O^3 : SO^2 = 1 : 1 : 3{,}75.$$

Diesem Verhältniss entspricht die Formel

$$KaO\,SO^2 + Co^2O^3\,2^3/_4SO^2.$$

Die Verbindung ist demnach nicht ganz rein und vielleicht ein Gemisch einer Oxydverbindung $KaOSO^2 + Co^2O^3 3SO^2$ und der weiter unten beschriebenen Oxydulverbindung $KaOSO^2 + CoOSO^2$.

Das *schwefligsaure Kobaltoxydnatron* ist ebenfalls amorph, aber

von etwas dunklerer Farbe, beim Trocknen verliert es Wasser und wird fast schwarz; gegen Wasser, verdünnte Säuren und Kalilauge verhält es sich wie das Kalisalz, es ist aber nicht so leicht veränderlich und lässt sich ohne Zersetzung bei 100° trocknen. Die Ergebnisse einer relativen und einer absoluten Analyse stimmen ziemlich überein und weisen hin auf die Formel

$$NaOSO^2 + Co^2O^3 2SO^2.$$

Nachdem die eigenthümliche Einwirkung neutraler schwefligsaurer Alkalien auf Kobaltoxyd constatirt worden war, lag der Gedanke nahe zu untersuchen, ob auch andere Sesquioxyde eine ähnliche Veränderung erleiden würden. Die angestellten Versuche ergaben aber alle ein negatives Resultat. Feuchtes Nickeloxydhydrat z. B. wurde durch schwefligsaures Natron desoxydirt, es entstand grünes Nickeloxydulhydrat nach der Gleichung

$$Ni^2O^3,3HO + NaOSO^2 = 2NiO,HO + NaOSO^3 + HO.$$

Bleisesquioxyd nahm im Anfange der Einwirkung eine citronengelbe Farbe an, welche immer matter und matter und zuletzt ganz weiss wurde. In dieser weissen Masse liessen sich schwefelsaures und schwefligsaures Bleioxyd nachweisen.

2. *Schwefligsaures Kobaltoxydulkali und Kobaltoxydulnatron.*

Diese beiden Salze scheiden sich ab, wenn eine Lösung von schwefligsaurem Kobaltoxydul oder Chlorkobalt mit einer neutr. Lösung von schwefligsaurem Kali oder Natron vermischt und erhitzt wird, oder wenn Kobaltoxydhydrat mit einer hinreichend sauren Lösung von schwefligsaurem Alkali gekocht wird.

Das *Kalisalz* ist blassroth, klein krystallinisch, in Wasser unlöslich, in Salzsäure leicht löslich. An der Luft wird es schwarz, wahrscheinlich in Folge einer Oxydation, es muss deshalb unter Wasser aufbewahrt werden, erleidet aber auch dann noch bei wochenlangem Stehen eine Veränderung, seine Farbe wird immer blasser und das Wasser färbt sich schön roth, so dass es scheint, als trete Kobaltoxydulsalz aus dem Doppelsalze aus und löse sich im Wasser auf. Conc. Kalilauge scheidet beim Kochen blassrothes Kobaltoxydul ab. Eine relative Analyse ergab für das Salz die Formel:

$$KaOSO^2 + CoOSO^2.$$

Das *Natronsalz* stimmt fast in allen Eigenschaften mit dem Kalisalz überein, nur ist es dunkler roth und nicht krystallinisch. Bei monatelangem Stehen unter Wasser bei Luftzutritt war es in braunes krystallinisches Oxydnatronsalz umgewandelt worden. Eine relative Analyse ergab für das Salz die Formel:

$$NaOSO^2 + 3CoO.2SO^2.$$

Eigenthümlich ist, dass nur in den Kalidoppelsalzen das Kobaldoxydul und Oxyd als neutrales Salz ($CoOSO^2$ u. $Co^2O^3,3SO^2$), in den Natrondoppelsalzen dagegen als basisches Salz ($3CoO2SO^2$ u. $Co^2O^32SO^2$) auftritt.

3. *Ueber die Löslichkeit des Kobaltoxydhydrats in conc. Kali- oder Natronlauge.*

Bei der Beschreibung der Eigenschaften der beiden schwefligsauren Kobaltoxydalkalisalzen ist erwähnt worden, dass wenn conc. Kali- oder Natronlauge auf diese Salze einwirkt, neben der Abscheidung von schwarzem Kobaltoxydhydrat die Bildung einer prachtvoll blauen Flüssigkeit stattfinde. Verdünnt man diese mit Wasser, oder lässt man sie frei an der Luft stehen, so verschwindet die blaue Farbe, und ein schwarzbrauner Körper scheidet sich aus, ebenso auf Zusatz von Säuren.

Dieser schwarzbraune Körper ist, seinen Reactionen zufolge, Kobaltoxydhydrat. Danach könnte denn die blaue Flüssigkeit eine Auflösung von Kobaltoxyd in Kalilauge sein, und dann muss sie auch entstehen bei der Einwirkung concentrirter Kalilauge auf reines Kobaltoxydhydrat.

Kocht man feuchtes Kobaltoxydhydrat mit concentrirter Kalilauge anhaltend in einem Proberöhrchen und lässt dann absetzen, so zeigt wirklich die überstehende Flüssigkeit eine schön blaue Färbung und gegen Wasser und gegen Luft ganz das nämliche Verhalten, wie die aus den schwefligsauren Kobaltoxydalkalisalzen erzeugte blaue Flüssigkeit.

Die blaue Flüssigkeit ist demnach eine Auflösung von Kobaltoxydhydrat in conc. Kali-, resp. Natronlauge, und nicht, wie Winkler[1]) meint, von CoO^3.

---

1) Chem. Centralbl. 1864, 827.

Ausser dem schon oben Mitgetheilten haben die Versuche noch Folgendes, die Darstellung der Lösung betreffend ergeben:

1) Die Lösung bildet sich schneller aus den bezeichneten Kobaltoxydsalzen, als aus reinem Kobaltoxydhydrat, man braucht nicht so anhaltend zu kochen. Der Grund hiervon ist wohl der, dass sich das beim Zusammentreffen der Kalilauge und der Kobaltoxydsalze ausscheidende Kobaltoxyd in einem Zustande feinerer Vertheilung befindet, als das für sich dargestellte und in Folge davon der auflösenden Kraft der Kalilauge weniger Widerstand entgegensetzt, als das andere.

2) Die Kalilauge muss, mag man nun Kobaltoxydsalze oder Kobaltoxyd anwenden, recht concentrit sein; je concentrirter sie ist, desto tiefer ist das Blau der Lösung.

3) Die Darstellung einer grösseren Menge der blauen Lösung durch vorsichtiges Schmelzen von Kobaltoxyd mit nur etwas wässrigem Kalihydrat in einem Silbertiegel und Auflösen der Schmelze in wenig Wasser gelang nicht; es resultirte eine schwarze Schmelze (nur einige an den oberen Theil des Tiegels gespritzte und erstarrte Tropfen zeigten eine blaue Farbe).

Durch die Versuche von Schwarzenberg, Pebal und W. Mayer weiss man, dass hierbei als Endprodukt eine kalihaltige Verbindung einer höheren Oxydationsstufe des Kobalt (Co^3O^5) erhalten wird. Die von Schwarzenberg beobachtete, im Anfang (wenn noch Wasser vorhanden ist) auftretende, blaue Farbe der Schmelze, rührt also von Kobaltoxyd her.

Vorläufige Mittheilungen.

Von *Ed. Linnemann.*

(Annalen der Ch. u. Ph. 133, 132).

Wird Acroleïn der Einwirkung von Wasserstoff aus Zink und Salzsäure ausgesetzt, so entsteht neben Allylalkohol und Propylalkohol noch:

$$2C_3H_4O + H_2 = C_6H_{10}O_2.$$

Jodwasserstoff und Jod zerlegen die von Zinin entdeckte Quecksilberverbindung des Jodallyl's nach folgenden Gleichungen:

$$1)\ C_3H_5IHg_2 + IH = C_3H_6 + 2HgI.$$

$$2)\ C_3H_5IHg_2 + I_2 = C_3H_5I + 2HgI.$$

Brom giebt mit aus Aceton bereitetem Propylalkohol ein Gemenge von Brompropyl, Bromoform und anderen bromhaltigen Verbindungen unter welchen gebromte Acetone [1]) aufgefunden sind, aber kein Bromhydrin.

Das Brompropyl ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit, die den Geruch des Chloroforms hat und bei 60—62° siedet und das spec. Gew. 1,33 bei 21° besitzt. Mit Br im geeigneten Verhältniss mehrere Stunden auf 160°—180° erhitzt giebt sie $C_3H_5Br_3$, dies ist eine schwere, farblose Flüssigkeit, die nicht ganz unzersetzt bei 190°—230° siedet. Mit Silberoxyd und Wasser bei 100° bildet das $C_3H_5Br_3$ neben AgBr und Ag das Silbersalz einer flüchtigen Säure. Wird aus diesem Gemisch das Ag ausgefällt und die Flüssigkeit eingedampft: so bleibt ein bräunlicher, schwach saurer, mit saurem schwefelsaurem Kali Acroleïn und mit Jodphosphor Jodallyl liefernder Syrup, woraus Linnemann auf die Anwesenheit von Glycerin schliesst.

Lehrbuch der Chemie für den Unterricht an Realschulen, höheren Bürgerschulen und Gewerbeschulen.

Von Dr. *C. M. Evers*,

Lehrer der Naturwissenschaften an der Realschule zu Crefeld.

Essen bei G. D. Baedeker.

Der Verfasser des vorliegenden Buchs — wie aus der Vorrede hervorgeht, schon seit Jahren Lehrer der Chemie — ist mit den Anforderungen, welchen er zu genügen hatte, augenscheinlich wohl vertraut gewesen. Er sucht seinen Schülerkreis etwa in der

---

1) Diese Zeitschrift N. F. Bd. 1. Hft. 2, 59 (vorletzte Zeile) ist in einer Anmerk. bei Anführung obiger Zersetzung der Druckfehler *Äther* statt *Aceton* übersehen worden.

ersten und zweiten Klasse der Realschulen, höheren Bürgerschulen, Gewerbeschulen u.s.w. Er hat sich das Ziel gesteckt, die Schüler so weit auszubilden, dass sie auch mit Erfolg zu den höheren Zweigen dieser Wissenschaft und zu praktischen Arbeiten in derselben überzugehen im Stande sind. Der vorliegende erste Band des Werkes enthält die anorganische Chemie und zerfällt in einen allgemeinen und speciellen Theil. Der allgemeine Theil beginnt mit den Begriffen Natur, Materie, einfacher und zusammengesetzter Körper, geht dann über zu den chem. Elementen und zu den Gesetzmässigkeiten, welche bei den Verbindungen derselben beobachtet werden. Hieran schliesst sich ein mehr physikalischer Theil, in welchem u. a. die bezüglichen Capitel über Aggregatzustände, Diffusion und Endosmose, über die Wärme, Electricität, spec. Gewicht, Wärmecapacität u. specif. Wärme, sowie ein Abriss der Krystallographie kurz abgehandelt werden.

Es versteht sich, dass bei Abfassung eines derartigen allgemeinen Theils der Chemie, ein Autor bei weitem mehr Gelegenheit findet, Einsicht und Originalität zu zeigen als bei dem speciellen Theile, dessen Gang die Praxis so ziemlich festgestellt hat. — Bei vorliegendem Werke erkennt man mit Vergnügen, dass der Verfasser in seiner Wissenschaft zu Hause ist, mit Umsicht die Capitel gewählt und geordnet und im Wesentlichen die nothwendigen Begriffsbestimmungen in eine klare und bestimmte Fassung gebracht hat. Der kurze krystallographische Abriss erhöht in unsern Augen wesentlich die Brauchbarkeit des Buchs, nicht blos in Rücksicht auf Einheit und Belebung des Unterrichts, wie der Verfasser anführt, sondern auch weil die Mineralogie in der Chemie so gut berücksichtigt werden muss wie die chem. Technologie und wohl die wenigsten Schulen für eine besondere Mineralogiestunde Zeit finden. — Das Wenige, was in diesem Theil etwa zu verbessern wäre, thut dem Buch weiter keinen Eintrag. Wir haben hier u. a. die Definition von Aequivalentgewicht, Atomgewicht und Molecül im Auge, für welche sich z. B. in den neueren Lehrbüchern der organ. Chemie präcisere Fassungen finden. — Bei der Charakteristik der Säuren (S. 10) hätte hinzugefügt werden müssen, dass sie mit Basen Salze bilden. — Die 2te Atomgewichtstabelle (S. 8) berechnet auf O = 100, kann man in einem

Schulbuche sparen; ebenso gönnen wir dem Phantom der praedisponirenden Verwandtschaft nicht einmal die Anmerkung auf S. 30. — Dagegen glauben wir, dass es an der Zeit ist, dass die Lehre von der verschiedenen Basicität der Elemente auch in Schulbücher Eingang finde. —

Der sehr reichhaltige specielle Theil ist klar und übersichtlich und nimmt auf Mineralogie und chem. Technologie die gebührende Rücksicht. Die chem. Reactionen sind durch Gleichungen veranschaulicht und zwar sind dieselben nicht blos durch chem. Zeichen, sondern auch in Worten ausgedrückt, was sich bei einem Schulbuche empfiehlt. Ebenso ist dankenswerth, dass die fremden Sprachen entnommenen Wörter etymologisch erklärt sind. Die fremd klingenden Namen erschweren den Unterricht für Schüler, welchen der Gymnasialunterricht abgeht, sehr wesentlich. Am Schlusse des Buches ist ein kurzer analytischer Anhang und ein ausführliches Inhaltsverzeichniss. Die Ausstattung des Buches ist gut. 164 Figuren sind dem Texte eingereiht. Der Preis beträgt bei 29 Bogen nur 1½ Thlr. — Wir können sonach das Buch nur bestens empfehlen und demselben die verdiente Verbreitung wünschen. —

Januar 1865.

Dr. *Julius Wilbrand*,
Lehrer der Chemie an der höheren
Handelsschule zu Hildesheim.

Ueber Schwefelquecksilber und einige schwefelbasische Quecksilbersalze.

Von Prof. *C. Barfoed* in Copenhagen.

(Journ. f. pr. Ch. 93, 230).

Es scheint ziemlich allgemein angenommen zu werden, dass zwei selbständige Verbindungen von Quecksilber und Schwefel Hg_2S und HgS sich durch Behandlung der Quecksilbersalze mit Schwefelwasserstoff darstellen lassen und dass beide Verbindungen sich gegen Säuren, namentlich gegen Salpetersäure gleich indifferent verhalten. Eine solche Beständigkeit des Hg_2S ist aber unbegreiflich, da, wie Gmelin angiebt, dasselbe schon für sich bei 100^0 in Quecksilber und Quecksilbersulfid zerfällt. Der Verf. stellte das sogenannte Quecksilbersulfür aus einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul allein, oder nach dem Zusatz von überschüssigem essigsauren Natron, meistens aber durch Uebergiessen von frisch gefälltem Calomel mit überschüssigem Schwefelwasserstoff dar. Der schwarze Niederschlag wurde dann, gegen das Licht geschützt, schnell mit kaltem Wasser ausgesüsst. Durch rauchende Salpetersäure wurde dies Quecksilbersulfür selbst ohne Anwendung äusserer Wärme rasch verändert, anfangs grau und zuletzt ganz weiss und das Entweichen vieler rothbrauner Dämpfe zeigte deutlich, dass eine lebhafte Oxydation stattfinde. Auch verdünnte Salpetersäure bewirkt beim Erhitzen dieselbe Veränderung, ist sie aber sehr schwach (unter 1,2) so bleibt der Niederschlag lange schwarz, aber die rothen Dämpfe treten doch auf und die von dem schwarzen Rückstande abfiltrirte Lösung enthält viel salpetersaures Quecksilberoxydul. Erst wenn durch fortgesetztes Kochen dies in Oxydsalz verwandelt ist, fängt der Niederschlag an seine Farbe zu ändern und wird schliesslich auch ganz weiss. Der weisse Niederschlag wurde analysirt. Er hatte die Zusammensetzung $HgONO_5+2HgS$, und war also identisch mit dem von Berzelius *„schwefelbasisches salpetersaures Quecksilberoxyd"* genannten

Niederschlag, der durch den ersten Zusatz von Schwefelwasserstoff zu einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd entsteht. Die Reaction durch welche diese Verbindung aus dem Hg_2S gebildet wird, kann einfach so ausgedrückt werden, dass $2Hg_2S$ einerseits $HgONO_5$ und andererseits $HgONO_5 + 2HgS$ gebildet haben.

Demnach müssen $^3/_4$ des Quecksilbers in dem Unlöslichen bleiben und $^1/_4$ in die Lösung übergehen. Da der Verfasser dies Verhältniss selbst bei Anwendung von ganz reinem, frisch dargestelltem und vor Licht und Wärme geschützten Quecksilbersulfür nicht bestätigt fand, untersuchte er ob das Quecksilbersulfür wirklich eine homogene Verbindung sei und fand, dass dies nicht der Fall ist, denn unter dem Mikroskop liessen sich in dem über Chlorcalcium im Vacuum getrockneten und gegen Licht und Wärme geschützten Niederschlage unzählige kleine Kügelchen von metall. Quecksilber erkennen. Auch der frisch bereitete, nur zwischen Papier abgepresste Niederschlag gab, als er mit einem Hornmesser auf einem Stückchen Papier ausgestrichen wurde, eine Menge theilweise schon mit blossem Auge sichtbarer Quecksilberkugeln und eine Goldmünze wurde durch den frisch bereiteten, noch ganz nassen Niederschlag in vollkommener Finsterniss amalgamirt. Diesen Thatsachen gegenüber muss es als ausgemacht angesehen werden, dass der Schwefelwasserstoffniederschlag der Quecksilberoxydulsalze keine Verbindung Hg_2S, sondern eine Mischung von Hg und HgS ist.

Wird das schwarze Quecksilbersulfid, HgS, mit einer starken Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd übergossen, so nimmt es augenblicklich eine weisse Farbe an und geht in schwefelbasisches salpetersaures Quecksilberoxyd über, dasselbe geschieht beim Erwärmen mit einer schwachen Lösung desselben Salzes, ja selbst der Zinnober wird nach 24-stündigem Digeriren damit bei 70° vollkommen weiss. Beim Erwärmen mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul wird das schwarze HgS rasch hellgrau und enthält dann freies Quecksilber:

$$2HgS + Hg_2ONO_5 = 2HgS, HgONO_5 + Hg.$$

Auch der Schwefelwasserstoffniederschlag der Quecksilberoxydulsalze nimmt beim Uebergiessen mit salpetersaurem Quecksilberoxyd augenblicklich eine weisse Farbe an und die abfiltrirte Lösung

enthält dann salpetersaures Quecksilberoxydul, da das im Niederschlage so sehr vertheilte metall. Quecksilber augenblicklich von salpetersaurem Quecksilberoxyd gelöst wird.

Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht verwandelt das schwefelbasische salpetersaure Quecksilberoxyd bei gelindem Erwärmen unter Entwicklung von schwefliger Säure allmählich in schwefelsaures Quecksilberoxyd; ist die Säure aber nur wenig verdünnter, so giebt sie keine schweflige Säure, sondern Salpetersäuredämpfe und verwandelt den Niederschlag in schwefelbasisches schwefelsaures Quecksilberoxyd HgO,SO_3+2HgS. Selbst eine ziemlich verdünnte Schwefelsäure wirkt so.

Salzsäure, starke sowohl wie schwache, löst beim Erhitzen das $HgONO_5+2HgS$ unter Entwicklung von Stickoxyd, Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Schwefelsäure. Bei gewöhnlicher Temperatur dagen mit schwacher Salzsäure (1 Th. starke Säure auf 4 Th. Wasser) übergossen, nimmt die salpetersaure Verbindung sofort eine hellgelbe Farbe an, die durch schwache und kurze Erwärmung beinahe chromgelb, doch etwas matter wird. Die Lösung enthält dann Quecksilberoxyd und Salpetersäure, der Niederschlag dagegen nur Hg, Cl und S, wenn er die dunklere Farbe angenommen hat, so lange er schwefelgelb ist, enthält er auch Salpetersäure. Schwefelsäure wird nicht und bei vorsichtiger Behandlung auch keine salpetrige Säure gebildet. Der gelbe Niederschlag ist keine selbständige Verbindung, sondern eine Mischung von einem gelben, höher schwefelbasischen Quecksilberchlorid, vielleicht $HgCl+3HgS$ und dem bekannten weissen $HgCl+2HgS$.

Nach den Angaben von H. Rose sind Salpetersäure sowohl, wie Schwefelsäure und Salzsäure ohne Wirkung auf den weissen Niederschlag, den $HgONO_5$ mit SH giebt. Der Verf. hat deshalb die Versuche mit diesem Niederschlage wiederholt, konnte aber nicht den geringsten Unterschied zwischen ihm und dem Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf den Schwefelwasserstoffniederschlag der Quecksilberoxydulsalze wahrnehmen.

Ueber das Verhalten des schwarzen HgS gegen conc. Salpetersäure weichen die Angaben verschiedener Chemiker von einander ab. Der Verf. fand, dass selbst die stärkste Salpetersäure (eine rothgelbe Säure von 1,52 spec. Gew.) ohne Wirkung ist,

wenn das HgS mehrmals im Verlaufe einer halben Stunde damit erwärmt, oder mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur damit in Berührung steht. Als aber das HgS auf einem Sandbade, dessen Temperatur während des Tages 70—75° war, mit der Salpetersäure 24 Stunden gestanden hatte, war es hellgrau geworden. Da die Säure nicht mehr zu wirken schien, wurde sie abgegossen und durch neue Säure von derselben Stärke ersetzt. Im Verlaufe des nächsten Tages nahm der Niederschlag eine rein weisse Farbe an und war dann, wie die Analyse zeigte in $2HgS + HgONO^5$ verwandelt. Die am ersten Tage abgegossene Flüssigkeit enthielt keine Spur von Hg, dagegen aber eine ansehnliche Menge Schwefelsäure, in der vom weissen Niederschlage getrennten Lösung war eine sehr schwache Spur von Hg, gerade so, als wenn schwefelbasisches salpetersaures Quecksilberoxyd sonst mit starker Salpetersäure behandelt wird. Ausgeschiedener Schwefel konnte nicht wahrgenommen werden. — Zinnober erlitt durch die nämliche Behandlung während mehr als 48 Stunden keine Veränderung.

Es ist allgemein bekannt, dass das HgS in Schwefelammonium unlöslich, in Schwefelnatrium und Schwefelkalium dagegen löslich ist. Der Verf. fand, dass es in Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium vollständig unlöslich ist und deshalb aus seiner Lösung in Schwefelnatrium sowohl durch Schwefelwasserstoff, wie durch Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium gefällt wird. Diese wesentliche Verschiedenheit zwischen Schwefelnatrium und Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium macht es leicht verständlich, warum der Schwefelwasserstoffniederschlag der Quecksilberoxydulsalze metall. Quecksilber durch Behandlung mit dem ersten hinterlässt, sich aber durch das letztere nicht verändert, denn dieser Niederschlag ist ja nur eine mechanische Mischung von Hg und HgS. Auch ist es klar, dass reines HgS sich in einer Mischung von $NaS + HS$ und Natron lösen muss, weil daraus Schwefelnatrium gebildet wird und auf diese Weise möchte der in mehreren Lehrbüchern vorkommende Ausdruck: dass HgS sich in Schwefelnatrium löse, wenn Natron hinzugefügt wird, zu verändern sein. Die Nothwendigkeit Natron zuzusetzen hängt offenbar allein von der Zubereitung des Reagens ab, ob dieses nämlich vollständig mit HS gesättigt ist, oder nicht.

Es folgt aus diesen Versuchen, dass man bei der Analyse des Schwefelwasserstoffniederschlag's das Schwefelquecksilber von Schwefelblei, Schwefelsilber u. s. w. nur dann durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure trennen kann, wenn alles Quecksilber im Niederschlage an Schwefel gebunden ist. Dies wird erreicht, wenn die mit SH behandelte Lösung das Quecksilber nur als Oxydsalz enthält, oder wenn der Niederschlag vor der Behandlung mit Salpetersäure mit gelbem Schwefelammonium erwärmt wird, denn dadurch wird das freie Quecksilber in Schwefelquecksilber verwandelt. Die Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlages mit Schwefelammonium darf deshalb auch bei Abwesenheit von Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn u. s. w. nicht unterlassen werden, wenn man nicht sicher ist, dass der Niederschlag alles Quecksilber als HgS enthält.

Ebenso ist es klar, dass wenn es auch im Allgemeinen in der Analyse ziemlich gleichgültig ist, ob man Schwefelalkalien oder Schwefelwasserstoff-Schwefelalkalien anwendet, dies doch nicht der Fall ist, wenn man mittelst Schwefelnatrium HgS von CuS u. m. a. trennen soll. Man kann dann nicht NaS+HS anwenden, weil das HgS sich nicht darin löst.

Ueber das Atropin.

Von *K. Kraut.*

(Ann. d. Chem. u. Pharm. 133, 87).

Kochendes Barytwasser spaltet nach früheren Mittheilungen (Ann. d. Ch. u. Ph. 128, 280) des Verf. das Atropin in Atropasäure und Tropin, welche, nach Entfernung des Baryts mit Kohlensäure, mit einander verbunden als atropasaures Tropin in der Lösung bleiben und durch Zusatz von Salzsäure und Aether, welcher die Atropasäure aufnimmt, von einander getrennt werden können. Zur Darstellung des Tropin's wird die salzsaure Lösung verdunstet, die gebundene Salzsäure durch Silberoxyd und eine Spur gelöst bleibendes Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt

und dann im Wasserbade eingedampft. Der syrupartige Rückstand erstarrt über Schwefelsäure krystallinisch; wird er in einer Retorte vorsichtig erhitzt, so erscheinen bei etwa 230° im Retortenhalse Oelstreifen, die sich zuerst zu einer terpentinartigen, kaum fliessenden Masse verdichten, dann wieder krystallinisch erstarren. Die Zusammensetzung dieser Krystallmasse ist $C_8H_{15}NO + {}^1/_2H_2O$. Sie ist in der Kälte geruchlos, entwickelt aber beim Erwärmen riechende Dämpfe, reagirt stark alkalisch, ist nicht zerfliesslich, löst sich aber leicht in Wasser und Weingeist und bleibt beim Verdunsten als Oel zurück. Aus wasserfreiem Aether, worin sie weniger leicht löslich ist, krystallisirt sie neben Schwefelsäure in farblosen, bei 61,2° schmelzenden Tafeln, welche nach der Formel $C_8H_{15}NO$ zusammengesetzt sind.

Das Tropin zieht aus der Luft keine Kohlensäure an. Es bildet mit Säuren sehr schön krystallisirende Salze. Seine wässrige Lösung scheidet aus Silber- und Kupferlösungen die Oxyde ab. Aus salzsaurem Tropin $C_8H_{15}NO,HCl$ fällt Kalilauge die Base in Oeltropfen.

Chlorplatin-salzsaures Tropin $C_8H_{15}NO,HCl,PtCl_2$ bildet orangerothe, dem tesseralen System angehörende Krystalle, ist in warmen Wasser leicht löslich und lässt sich ohne Zersetzung umkrystallisiren. In Weingeist ist es unlöslich.

Das salzsaure Tropin bildet mit Chlorquecksilber, das jodwasserstoffsaure mit Jodquecksilber sehr gut krystallisirende Doppelsalze. Chlorgold fällt aus salzsaurem Tropin einen dicken gelben Niederschlag, der in warmen Wasser schmilzt, sich dann löst und beim Erkalten krystallisirt. Chlorquecksilber giebt einen käsigen Niederschlag, nach gelindem Erwärmen und Stehen setzen sich glänzende farblose Krystalle des Doppelsalzes ab.

Pikrinsaures Tropin $C_8H_{15}NO,C_6H_3(NO_2)_3O$, pikrinsaures Natron giebt in der Lösung des salzsauren Tropins einen gelben Niederschlag, der aus Wasser in schönen gelben Nadeln krystallisirt.

Nach 16-stündigem Erhitzen des Tropins mit Salzsäure auf 140°, und Verdampfen der überschüssigen Salzsäure wurden mit Chlorplatin neben Tropin-Doppelsalz hellgoldgelbe, lange, zarte monokline Nadeln eines Doppelsalzes erhalten, die trotz der ganz abweichenden Form die Zusammensetzung des Tropin-Platinchlo-

rid's hatten. Sie wurden aber nur einmal erhalten, bei wiederholten Versuchen entstanden sie nicht wieder.

Bei der Destillation mit Barythydrat liefert das Tropin ein pfeffermünzartig riechendes Oel und flüchtige Basen unter denen ausser Ammoniak, Methylamin zu sein scheint.

Aethyltropin $C_8H_{14}(C_2H_5)NO$. Tropin löst sich leicht in Jodäthyl, und nach einigem Stehen erstarrt die Lösung durch Bildung von jodwasserstoffsaurem Aethyltropin. Nach 2-stündigem Erhitzen wurde der schwach saure Inhalt des Rohrs vom überschüssigen Jodäthyl befreit, fast ganz eingeengt und mit absolutem Alkohol vermischt. Die weissen Krystalle waren wasserfrei und nach der Formel $C_8H_{14}(C_2H_5)NO,HI$ zusammengesetzt.

Das jodwasserstoffsaure [1]) Aethyltropin bildet zerfliessliche sehr feine Nadeln. Zerlegt man es mit Silberoxyd und verdunstet die stark alkalische Lösung im Wasserstoffstrom, so bleibt das Aethyltropin als braune amorphe Masse zurück, die sich nicht in Aether, aber in absolutem Weingeist löst. Sie lässt sich auch bei sehr hoher Temperatur nicht vollständig verflüchtigen, doch wird etwas glasartiges, amorphes Destillat, dem frisch destillirten Tropin ähnlich, erhalten. Aus der Luft zieht das Aethyltropin Kohlensäure an. Beim Erwärmen mit Jodäthyl verwandelt es sich wieder in jodwasserstoffsaures Aethyltropin. Das Aethyltropin vermag demnach nicht mehr Aethyl aufzunehmen.

Chlorplatin-salzsaures Aethyltropin $C_8H_{14}(C_2H_5)NO,HCl,PtCl_2$ hellgelbes Krystallpulver, aus der wässrigen Lösung durch absoluten Alkohol fällbar.

Atropasäure. Durch eine abermalige Analyse wurde die früher gegebene Formel $C_9H_8O_2$ bestätigt gefunden. Sie schmilzt bei 106°,5 und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Sie ist destillirbar, aber nicht mit den Wasserdämpfen flüchtig, löst sich in 692,5° Th. Wasser von 19,1° und bleibt beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung als Oel zurück, welches, besonders bei unreiner Säure, lange flüssig bleibt. Von der isomeren Zimmtsäure unterscheidet

---

1) In der Originalabhandlung steht: das „*salzsaure*" Aethyltropin. Da aber über die Darstellung u.s.w. desselben Nichts erwähnt und vorher nur vom jodwasserstoffsauren Salz die Rede ist, vermuthen wir, dass „salzsaure" nur ein Schreibfehler ist. F.

sie sich ausser den physikalischen Eigenschaften auch dadurch, dass ihre neutralen Salze Manganoxydulsalze nicht fällen. Die Lösung der Atropasäure in Ammoniak verliert über Schwefelsäure Ammoniak. Das *Kalisalz* bildet glänzende, in Weingeist lösliche Blättchen, das *Silbersalz* krystallisirt in Warzen. Der *atropasaure Kalk* $C_9H_7CaO_2 + 2^1/_2 H_2O$ krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in grossen, tafelartig erscheinenden, lebhaft glasglänzenden Krystallen des monoklinen Systems. Beim Abkühlen heiss gesättigter Lösungen erhält man Warzen. Das Salz verliert sein Krystallwasser theilweise schon neben Schwefelsäure, vollständig aber erst bei 190—200° und zieht dann mit grosser Schnelligkeit wieder 12—12,66 Proc. Wasser aus der Luft an. Es ist in 42—44 Th. Wasser von 18,1° löslich, der zimmtsaure Kalk erst in 608 Th. von 17,5°.

Beim Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure geht die Atropasäure in Benzoësäure über. Gegen Brom verhält sie sich ebenfalls wie die Zimmtsäure, indem sie 2 Atome Brom aufnimmt.

Rauchende Salzsäure zerlegt, wie auch Lossen (Ann. d. Ch. u. Ph. 131, 43) bereits gefunden hat, das Atropin ebenfalls und bildet dieselben Producte, wie Barythydrat, es gelingt hierbei leicht die Base, schwieriger die Säure rein zu erhalten. Zur vollständigen Zersetzung ist 4-stündiges Erhitzen auf 120° ausreichend.

Ueber das Lycin.

Von Dr. *A. Husemann* und Dr. *W. Marmé.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. Suppl. 3, 245).

Die zur Gewinnung dieser Base aus Lycium barbarum angewandte Methode ist bereits früher (Ann. d. Ch. u. Ph. Suppl. 2, 383) beschrieben worden. Mehrfache Versuche statt des phosphormolybdänsauren Natrons eine Mischung von wolframsaurem und phosphorsaurem Natron anzuwenden, ergaben kein gutes Resultat.

Der mit phosphormolybdänsaurem Natron hervorgebrachte Niederschlag wurde, anstatt mit kohlensaurem Baryt, mit dem gleichen Erfolge durch gepulverte und mit Wasser angeschlämmte Kreide zersetzt.

Um das Lycin selbst völlig rein zu erhalten, wurde die Lösung des schwefelsauren Salzes mit kohlensaurem Baryt oder die des salzsauren Salzes mit kohlensaurem Silber geschüttelt und die Filtrate verdunstet. Es blieb eine weisse strahlig-krystallinische sehr zerfliessliche Masse von neutraler Reaction und scharfem Geschmack. Aus absolutem Alkohol, worin die Base sehr reichlich, wenn auch weniger als in Wasser löslich ist, krystallisirt sie in kleinen Tafeln und Prismen, in Aether ist sie fast unlöslich. Sie schmilzt erst bei 150^0 und verkohlt bei stärkerm Erhitzen. Mit Kalilauge entwickelt sie auch beim Erwärmen kein Ammoniak und wird auch durch längeres Kochen mit Säuren weder gefärbt noch zersetzt. Die giftige Wirkung ist nicht beträchtlich. Die Analyse der Salze ergaben für das Lycin die Formel $C_5H_{11}NO_2$. Es ist demnach mit dem von Gorup-Besanez in der Bauchspeicheldrüse des Ochsen aufgefundenen Butalanin gleich zusammengesetzt, allein wesentlich davon verschieden. Am nächsten scheint es dem Sarkosin zu stehen, dem es ja ebenfalls homolog ist.

Salzsaures Lycin $C_5H_{11}NO_2, HCl$ ist das am meisten characteristische Salz des Lycins. Es ist wasserfrei und krystallisirt orthorhombisch, aus heisser gesättigter weingeistiger Lösung in langen Prismen, beim freiwilligen Verdunsten einer verdünnten, weingeistigen Lösung in grossen, dicken etwas länglichen Tafeln.

Schwefelsaures Lycin $2C_5H_{11}NO_2, SH_2O_4$ wurde durch Zersetzung des salzsauren Salzes mit schwefelsaurem Silber erhalten; es krystallisirt aus absolutem Alkohol in sehr zerfliesslichen rhombischen Täfelchen und ist in gewöhnlichem Weingeist sehr leicht, in absolutem weit schwerer löslich, in Aether unlöslich.

Salzsaures Lycin-Goldchlorid $C_5H_{11}NO_2, HCl, AuCl_3$, krystallisirt aus der mit Goldchlorid und etwas Salzsäure versetzten Lösung des salzsauren Salzes in goldgelben Blättchen oder bei langsamerer Bildung in grossen, hellgoldgelben, rhombischen Prismen. Es löst sich gut in Wasser, besser in Weingeist, nur wenig in Aether.

Salzsaures Lycin-Platinchlorid $C_5H_{11}NO_2, HCl, PtCl_2$. Dunkel-

orangegelbe, luftbeständige Prismen; Löslichkeitsverhältniss wie beim Goldsalz.

Salzsaures Lycin-Quecksilberchlorid $C_5H_{11}NO_2,HCl,HgCl$, krystallisirt in dünnen, perlglänzenden, völlig quadratischen Täfelchen, wenn man salzsaures Lycin mit überschüssigem Quecksilberchlorid in weingeistiger Lösung zusammenbringt und auf die hinreichend concentrirte Flüssigkeit Aether schichtet. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Weingeist, fast gar nicht in Aether.

Einfache Gewinnung des Thalliums.

Von *R. Bunsen.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 133, 108).

Auf dem grossen Zinkvitriolwerke zur Juliushütte bei Goslar am Unterharz versiedet man eine aus Rammelsberger Kiesen gewonnene Lauge, die so reich an Thallium ist, dass man dieses Metall mit Leichtigkeit pfundweise daraus darstellen kann. Die Lauge, deren spec. Gewicht 1,441 bei 24° C. beträgt, enthält nach einer von Dr. Neuhoff ausgeführten Analyse in 100 Gewichtstheilen 0,050 Gewichtsth. Chlorthallium. Jodkalium erzeugt darin nach Entfernung des Kupfers durch Schwefelwasserstoff die bekannte gelbe Fällung von Jodthallium. Fügt man der Flüssigkeit, ohne das Kupfer zu entfernen, eine Lösung von unterschwefligsaurem Natron in hinlänglicher Menge hinzu, so fällt das Jodthallium, ohne das Kupfer, allein nieder; war die Menge des unterschwefligsauren Salzes nicht zureichend, so ist die Fällung mit Kupferjodür verunreinigt. Bei einer einzigen in einem der Laugenbottiche der Fabrik vorgenommenen Fällung aus ungefähr einem Cubicmeter Lauge wurden 2,7 Kilogr. eines graugelben Niederschlags erhalten, der 0,91 Kilogrm. reines Jodthallium lieferte. Da der Zusatz dieser Reagentien aber den Betrieb der Vitriolgewinnung wesentlich stören, so hat der Verf. ein einfacheres und wohlfeileres Verfahren aufgefunden, welches zugleich eine wesentliche Verbesserung der Hauptfabrikation, des Zinkvitriols, mit

sich bringt. Kupfer, Cadmium und Thallium werden durch Einsenken von Zinkblechen in die *kalte* Lauge ausgefällt, das Metallpulver, welches auch zur Gewinnung von Kupfer und Cadmium dienen kann, rasch abgespült und mit Wasser, dem von Zeit zu Zeit etwas Schwefelsäure zugesetzt wird, digerirt. Thallium und Cadmium lösen sich leicht mit Wasserstoffentwicklung unter Zurücklassung des Kupfers auf. Die schwefelsaure Lösung giebt mit Jodkalium chemisch reines Jodthallium, nach dessen Entfernung das Cadmium durch Zinkblech metallisch ausgeschieden werden kann. Wohlfeiler noch, aber mit erheblichem Verlust, lässt sich das Thallium als Chlorverbindung niederschlagen, dann enthält aber auch das abgeschiedene Cadmium noch eine erhebliche Verunreinigung von Thallium.

Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium zu Kasan.

1. *Ueber die Isobuttersäure.*

Von *W. Morkownikoff.*

Da die Säuren $CnH_{2n}O_2$[1] ein Alcoholradical CnH_{2n+1} in Verbindung mit der Gruppe $\left[\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\Big\}O\right]'$ enthalten, und da es zwei isomere Propylradicale

$$C_3H_7 = \left[\begin{matrix}CH_3\\CH_2\\CH_2\end{matrix}\right]' \text{ und } = \left[CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\right]'$$

Propyl Pseudopropyl

giebt, so stand es zu erwarten, dass die Existenz zweier isomerer Säuren $C_4H_8O_2$

$$C_4H_8O_2 = \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\\CH_2\\CO\\H\end{matrix}\right\}O \text{ und } = \left\{\begin{matrix}CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\\CO\\H\end{matrix}\right\}O$$

normale Buttersäure Isobuttersäure

---

[1] C = 12; O = 16.

wie schon Kolbe (diese Zeitschr. VII, S. 32) bemerkt hat, möglich sei. Zu solch einem Schlusse führen nothwendig die Betrachtungen über die chemische Structur und die Ansichten, welche Kolbe über die Constitution der Alcohole und Säuren hegt. Die Isobuttersäure soll sich durch die Oxydation des noch unbekannten Isobutylalcohol's (des primären Pseudobutylalcohol's oder des dimethylirten Aethylalcohol's; s. Butlerow „über den tertiären Pseudobutylalcohol" d. Zeitschr. VI, S. 394) bilden lassen und auch gleich den andern Säuren, aus dem entsprechenden Nitril — aus den Cyanpseudopropyl $[CH(CH_3)_2]CN$ — erhalten werden können. Die Darstellung des erwähnten Isobutylalcohol's und der Isobuttersäure in Aussicht habend, suchte ich das Pseudopropylcyanür zu erhalten und unterwarf diesen Körper zunächst der Umwandlung in die genannte Säure. Die Ergebnisse dieses letzteren Versuchs theile ich im Nachstehenden mit.

Es lagen hier natürlich zwei mögliche Fälle vor. Das Cyanpseudopropyl und die Isobuttersäure könnten mit dem von Dumas erhaltenen Butyronitril und der ihm entsprechenden Gährungsbuttersäure sich entweder als identisch oder nur als isomer erweisen. Im ersteren Falle wäre es anzunehmen, dass die Gährungsbuttersäure Pseudopropyl enthalte und die, normales Propyl einschliessende, normale Buttersäure noch zu entdecken sei. — Meine im Nachstehenden beschriebenen Versuche zeigen, wie ich glaube, deutlich, dass die Thatsachen der letztern nicht aber der ersteren der zwei oben gemachten Voraussetzungen entsprechen. Vor Allem war es nothwendig das Pseudopropyljodür auf eine bequeme Weise darzustellen. Ein vorläufiger Versuch hat mich wohl gelehrt, dass das Jodpropyl, welches mit dem nach der Methode von Friedel aus dem Aceton erhaltenen Pseudopropylalcohol bereitet war, bei der Behandlung erst mit Cyankalium und dann mit Alkali eine flüchtige, fette, nach Buttersäure riechende Säure geben kann; da aber die Bildung dieses Alcohols nur langsam erfolgt, so suchte ich des Jodpseudopropyl's auf einem andern Wege habhaft zu werden. Ich überzeugte mich bald, dass das vor Kurzem von Simpson beschriebene Jodpropyl, welches durch die Behandlung des Jodallyl's mit Jodwasserstoffsäure erhalten wird, eigentlich nichts Anderes als Pseudopropyljodür ist.

Ich habe es namentlich in Essigsäureäther, den letzteren aber in den entsprechenden Alcohol verwandelt und gefunden, dass dieser Alcohol bei der Oxydation mittelst chromsauren Kali's und Schwefelsäure Aceton, aber keine Propionsäure liefert. — Eine alcoholische Lösung von Pseudopropyljodür wurde mit einer überschüssigen Menge von Cyankalium in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade längere Zeit erhitzt, die auf diese Weise erhaltene braune Lösung von dem abgeschiedenen Jodkalium abgegossen und destillirt. Fast die ganze Menge von Flüssigkeit ging dabei bis 80° über. Das erhaltene Destillat mit Aetzkali erhitzt, entwickelte viel Ammoniak und gab bei dem Abdampfen im Wasserbade ein Salz, welches, mit Schwefelsäure behandelt, eine ölige, saure Schicht aufschwimmen liess. Die durch wiederholte Destillation gereinigte Säure zeigte folgende Eigenschaften: es war eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei 152°—153° (corrigirt) siedete, ihr Geruch war dem der Gährungsbuttersäure sehr ähnlich, jedoch weniger stark an Kleider und Händen haftend und weniger unangenehm. 0,1650 und 0,2035 von ihrem Silbersalze hinterliessen beim Glühen 0,0925 und 0,1135 oder in Procenten 56,09 und 55,77 Silber. Buttersaures Silber enthält 55,38% Silber. — Der Siedepunkt der erhaltenen Säure (Gährungsbuttersäure siedet nach Kopp bei 157°) und besonders der niedrige Kochpunkt von Cyanpseudopropyl (Butyronitril von Dumas siedet bei 108,5°) liessen schon vermuthen, dass ich eine mit der Gährungsbuttersäure isomere Säure unter den Händen hatte; diese Vermuthung wurde aber durch das Studium des Kalk- und Silber-Salzes der erhaltenen Säure zur Gewissheit erhoben.

1. Während das Kalksalz der Gährungsbuttersäure, wie es Pelouze und Gelis angeben und wie ich mich selbst durch einen directen Versuch überzeugt habe, sich im *kochenden* Wasser *weniger* als in dem *kalten* auflöst, löst sich das Kalksalz der Isobuttersäure *leichter* im kochenden und *weniger leicht* im *kalten* Wasser.—

Eine beim Kochen gesättigte Auflösung des isobuttersauren Calcium's gesteht beim Abkühlen zu einem Krystallbrei, der beim Erwärmen sich wieder auflöst; eine kalt gesättigte Lösung von Kalksalz der normalen Gährungsbuttersäure erstarrt dagegen beim Er-

hitzen zu einer krystallinischen Masse, die sich beim Abkühlen wieder vollkommen verflüssigt.—

2. Isobuttersaures Calcium krystallisirt in *langen prismatischen Nadeln*, normalbuttersaures Calcium bildet aber *dünne platte* Krystalle.—

3. Aus einer heissgesättigten Lösung krystallisiren die Silbersalze beider Säuren leicht, isobuttersaures Silber scheidet sich aber dabei in *Schuppen* ab, welche unter dem Mikroskop als *platte rechtwinklige Prismen* erscheinen, während das Silbersalz der normalen Buttersäure *feine kurze Nadeln* bildet.

Der Isobuttersäure-Aethyläther, welchen ich durch die Behandlung des Silbersalzes mit Jodäthyl dargestellt habe, war dem entsprechenden Aether der normalen Buttersäure ähnlich, schien aber einen niedrigeren Siedpunkt (ungefähr 112°) zu haben.

Als diese Resultate bereits erhalten waren, kamen die Hefte 20 und 21 von Erlenmeyer's Zeitschrift, in welchen dieser Chemiker seine in derselben Richtung angestellten Versuche mittheilt, dieses voranlasst mich die im Vorhergehenden beschriebenen Ergebnisse meiner Arbeit sogleich kurz zu veröffentlichen. Obgleich die von Erlenmeyer gemachten Beobachtungen, was den Kochpunct von Cyanpseudopropyl und den von Isobuttersäuräther anbetrifft, mit den meinigen fasst ganz übereinstimmen, hält er doch für wahrscheinlich, dass die Gährungsbuttersäure Isobuttersäure sei. Es könnte vielleicht sein, dass unter gewissen Umständen bei der Gährung zuweilen wirklich Isobuttersäure entstehe; dass dem aber nicht immer so sei, glaube ich durch die im Vorstehenden beschriebenen Thatsachen zur Genüge dargethan zu haben. —

Da meine Versuche weiter als die von Erlenmeyer geführt sind, so glaube ich das Recht zu haben dieselben weiter zu verfolgen. Jedenfalls aber gedenke ich die aus den Cyanüren der tertiären Pseudoalcohole sich herleitenden Säuren und besonders den anfangserwähnten Isobutylalcohol (den primären Pseudobutylalcohol) darzustellen zu suchen. —

Kasan $\frac{\text{Den 31. December 1864.}}{\text{Den 11. Januar 1865.}}$ —

2. *Ueber eine Bildungsart der Homotoluylsäure.*

Von Stud. *Al. Popoff* (aus Sibirien).

Erlenmeyer und Ad. Schmitt (d. Zeitschr. VII. 545 und 557) indem sie Zimmtsäure mit Brom behandelten, erhielten Bibromohomotoluylsäure, welche weiter bei der Einwirkung von siedendem Wasser (Erlenmeyer), oder von nascirendem Wasserstoffe (Schmitt)[1], sich in die Homotoluylsäure verwandeln liess. Nun habe ich diese letztere Säure direct aus der Zimmtsäure durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, dargestellt.

Ich habe erwartet, dass die Zimmtsäure sich dabei entweder mit Jodwasserstoffsäure verbinden und Jodohomotoluylsäure liefern, oder zu Benzoesäure und C_2H_3I gespalten würde. Ich bekam jedoch Homotoluylsäure, die hier wahrscheinlich nach folgenden zwei Gleichungen gebildet wird:

$$C_9H_8O_2 + HI = C_9H_9IO_2$$
$$C_9H_9IO_2 + HI = C_9H_{10}O_2, + I_2.$$

Bei jedem Versuche wurden 4 bis 5 Grm. Zimmtsäure mit sehr concentrirter wässriger Jodwasserstoffsäure durchgefeuchtet und in einem zugeschmolzenen Rohre 3—4 Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs entwickelte sich kein Gas und die ganze Menge der Zimmtsäure war zu Homotoluylsäure umgewandelt.

Nachdem das Gemisch zur Entfernung von Jod mit zweifachschwefligsaurem Natron behandelt worden war, stellte die erhaltene Säure ein bräunliches dickes Oel vor, welches erst nach längerer Zeit erstarrte. Beim Kochen mit viel Wasser schmilzt die Säure sehr leicht und löst sich allmählich auf; beim langsamen Abkühlen der Lösung kann dieselbe, besonders bei der Anwesenheit von etwas Salzsäure, in farblosen Nadeln krystallisirt erhalten werden. Nach diesen Eigenschaften bin ich geneigt zu glauben, dass meine Säure mit der Homotoluylsäure von Erlenmeyer und Schmitt, identisch ist.

Aus den kohlensauren Alkalien treibt die Homotoluylsäure Kohlensäure aus und liefert leicht lösliche Salze. Das durch Zusatz

1) Vgl. auch Erlenmeyer u. Alexejeff. Diese Zeitschrift V, 170.

der Lösung von salpetersaurem Silber zur Lösung von Homotoluylsauren Natrium erhaltene homotoluylsaure Silber stellt ein weisses im Wasser beinahe unlösliches Pulver vor.

Es gab bei der Verbrennung folgende Resultate:

In Procenten:	1	2	3	4	5	Theorie:
C =	24,63	41,94	41,69	„	„	42,02
H =	3,44	3,67	3,54	„	„	3,50
Ag =	„	„	„	42,15	42,00	42,02

Kasan den $\frac{\text{20. December 1864.}}{\text{1. Januar 1865.}}$

Ueber das Beta-Erythrin und die rationellen Formeln einiger Flechtenstoffe.

Von *N. Menschutkin.*

(Bull. de la soc. chim. Dec. 1864, 424).

Das Beta-Erythrin wurde aus einer Flechte gewonnen, welche von v. Mohl als eine verkrüppelte Varietät von Roccella fuciformis bestimmt worden ist. Sie wurde in zerkleinertem Zustande eine halbe Stunde lang unter häufigem Umschütteln mit einer sehr verdünnten, lauwarmen Kalkmilch macerirt, darauf filtrirt und der Rückstand noch einmal in derselben Weise behandelt. Diese Operationen müssen rasch ausgeführt werden, weil sonst die filtrirte Lösung eine immer stärker werdende rothe Farbe annimmt. Die vereinigten Auszüge wurden mit Salzsäure gefällt, der gelatinöse Niederschlag, nach dem er sich abgesetzt hatte, abfiltrirt, in lauwarmen Alkohol gelöst und die nicht über 40—50^0 erwärmte Lösung mit Thierkohle behandelt. Beim Erkalten schied sich das Beta-Erythrin ab, welches nach mehrmaligem Umkrystallisiren ein weisses krystallinisches Pulver bildete. Die Analyse ergab für dasselbe die Formel $C_{21}H_{24}O_{10}+H_2O$. Es ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Siedendes Wasser und siedender Alkohol zersetzen es. Es ist eine ausserordentlich

schwache Säure, die Lackmuspapier kaum röthet. In unreinem und feuchtem Zustande wird es an der Luft roth, in reinem und trocknen verändert es sich nicht. Chlorcalcium erzeugt eine vorübergehende, ziemlich dunkel rothe Färbung. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es und brennt mit leuchtender Flamme. Alkalien lösen das Beta-Erythrin, aber beim Verdunsten erhält man unkrystallisirbare Verbindungen und gleichzeitig bildet sich kohlensaures Salz. Die Lösung in Barytwasser giebt nach dem Behandeln mit Kohlensäure kein Barytsalz, in der ammoniakalischen Lösung erzeugt Silberlösung einen röthlichen Niederschlag, der sich bei der geringsten Temperaturerhöhung unter Abscheidung von metall. Silber zersetzt. Bleiessig giebt einen weissen, gelatinösen Niederschlag, der selbst durch wiederholtes Auswaschen nicht rein zu erhalten ist. Die Analyse desselben gab Zahlen die nahezu mit der Formel $C_{21}H_{20}Pb_4O_{10}$ stimmen.

Wenn das Beta-Erythrin mit Alkohol 4—5 Stunden am umgekehrten Liebig'schen Kühler im Sieden gehalten wird, so wird die Lösung braun, es entweicht eine sehr kleine Menge Kohlensäure und man erhält nach dem Abdestilliren einen in Wasser vollständig löslichen Rückstand. Die mit Thierkohle behandelte wässrige Lösung gab silberglänzende Krystalle, welche durch Krystallform und Analyse als *Orsellinsäure-Aether* $C_8H_7(C_2H_5)O_4$ erkannt wurden. Beim Verdunsten der Mutterlauge von diesem Aether schieden sich andere Krystalle ab, die, durch Waschen mit Aether von etwas Orcin befreit, aus wenig siedendem Wasser in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirten. Die Analyse ergab für diese Verbindung, welche der Verf. *Beta-Pikroerythrin* nennt, die Formel $C_{13}H_{16}O_6$. Die Zersetzung des Beta-Erythrins durch siedenden Alkohol erfolgt demnach nach der Gleichung

$$\underbrace{C_{21}H_{24}O_{10}}_{\text{Beta-Erythrin}} + C_2H_6O = \underbrace{C_8H_7(C_2H_5)O_4}_{\text{Orsellins.-Aether}} + \underbrace{C_{13}H_{16}O_6}_{\text{Beta-Pikroerythrin}} + H_2O.$$

Wird anstatt des Alkohols siedendes Wasser zur Zersetzung angewandt, so erhält man Orsellinsäure, die sich beim Erkalten der Lösung abscheidet.

Das Beta-Pikroerythrin ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, reagirt schwach sauer

und giebt mit Chlorcalcium eine vorübergehende rothe Färbung, aber viel weniger intensiv als das Beta-Erythrin. Es ist löslich in Alkalien und Barytwasser. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Bleiessig einen weissen, mit Silberlösung einen röthlichen, rasch schwarz werdenden Niederschlag. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung einen gelben Niederschlag, der sich in Aether löst, und beim Verdunsten als Syrup zurückbleibt, in welchem sich nach mehreren Tagen Spuren von Krystallisation zeigen. Eine alkoholische Jodlösung wirkt selbst bei Siedhitze nicht ein.

Beim Kochen mit Barytwasser zersetzt sich das Beta-Pikroerythrin unter Abscheidung von kohlensaurem Baryt in Erythrit und einen dem Orcin sehr ähnlichen Körper von der Formel $C_8H_{10}O_2$, der isomerisch oder identisch mit dem Beta-Orcin ist. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung

$$\underbrace{C_{13}H_{16}O_6}_{\text{Beta-Pikroerythrin}} + 2H_2O = \underbrace{C_8H_{10}O_2}_{\text{Beta-Orcin}} + \underbrace{C_4H_{10}O_4}_{\text{Erythrit}} + CO_2.$$

Das Beta-Erythrin scheint in Anbetracht seiner Formel und seiner oben erwähnten Spaltung als eine mit dem Erythrin wirklich homologe Verbindung betrachtet werden zu können. Das Beta-Pikroerythrin aber ist nicht homolog mit Pikroerythrin, denn es enthält CH_2 mehr und H_2O weniger, als dieses.

Die Orsellinsäure $C_8H_8O_4$ spaltet sich in Orcin und Kohlensäure, ähnlich wie die Salicylsäure in Phenol und Kohlensäure. Die Zweiatomigkeit der Salicylsäure ist bewiesen, die Orsellinsäure wird in Folge der Zusammensetzung ihres Barytsalzes und ihres Aethyl- und Methyläthers für einatomig gehalten, aber diese Aether zeigen nicht die Eigenschaften der neutralen Aether, sie sind löslich in den Alkalien und die Lösungen derselben geben mit Bleiessig einen Niederschlag, dessen Zusammensetzung nach Kane's Analyse (Ann. d. Ch. u. Ph. 39, 32) durch die Formel $C_8H_6Pb(C_2H_5)O_4 + 3Pb_2O$ ausgedrückt werden kann. Ferner haben Hesse (Ann. d. Ch. u. Ph. 117, 297) und Stenhouse (Ann. d. Ch. u. Ph 68, 55) ein Bleisalz aus dem Dibromorsellinsäure-Aether erhalten. Diese

Thatsachen sprechen für die Zweiatomigkeit der Orsellinsäure und die Formel $\left.\begin{matrix}C_8H_6''\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$.

Die Formel der Lecanorsäure ergiebt sich aus der folgenden Reaction bei welcher sie unter Wasseraufnahme 2 Molecüle Orsellinsäure liefert

$$C_{16}H_{14}\Theta_7 + H_2\Theta = 2C_8H_8\Theta_4$$

oder

$$\left.\begin{matrix}C_8H_6''\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}C_8H_6''\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 - \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_6''\Theta_2\\C_8H_6''\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Lecanorsäure.}}$$

Diese Formel erklärt sehr gut die Bildung der beiden Molecüle Orsellinsäure so wie die ähnliche Zersetzung mit Alkohol, wobei sich 2 Molecüle Orsellinsäure-Aether bilden.

Das Erythrin und das Pikroerythrin, welche bei ihrer Zersetzung ausser Kohlensäure und Orcin noch Erythrit geben, können als saure Aether des Erythrits und der Orsellinsäure betrachtet werden. So liefert alles Pikroerythrin $C_{12}H_{16}\Theta_7$ unter Wasseraufnahme Erythrit, Orcin und Kohlensäure aber da die beiden letzteren Körper die Orsellinsäure bilden so kann man die Gleichung schreiben:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_4H_6}\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4}_{\text{Erythrit}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_8H_6''\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2}_{\text{Orsellinsäure}} - \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_4H_6}\\C_8H_6''\Theta_2\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5}_{\text{Pikroerythrin.}}$$

Das Erythrin $C_{20}H_{22}\Theta_{10}$ giebt unter Bindung von Wasser Pikroerythrin und Orsellinsäure nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_4H_6}\\C_8H_6''\Theta_2\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5 + \left.\begin{matrix}C_8H_6''\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 - \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_4H_6}\\(C_8H_6''\Theta_2)_2\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_6}_{\text{Erythrin.}}$$

Die Formeln der beiden oben beschriebenen neuen Verbindungen

erhält man unter der Voraussetzung, dass das Beta-Orcin (oder eine damit isomere Verbindung) mit Kohlensäure eine Säure $C_9H_{10}O_4$ ($=C_8H_{10}O_2+CO_2$) mit einem 2-atomigen Radical $C_9\overset{''}{H_8}O_2$ bildet eben so wie das Orcin und Kohlensäure die Orsellinsäure bilden. Unter den Flechtenstoffen giebt es eine Säure $C_9H_{10}O_4$, die Everninsäure, welche einbasisch ist, aber deren Aether in Kali löslich und deshalb kein eigentlicher neutraler Aether ist. Betrachtet man die Säure $C_9H_{10}O_4$ als zweiatomig, so ergiebt sich die Formel des Beta-Pikroerythrin's aus der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_4H_6}\\ H_4\end{matrix}\right\}O_4+\left.\begin{matrix}C_9\overset{''}{H_8}O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2-2\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O=\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_4H_6}\\ C_9\overset{''}{H_8}O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4}_{\text{Beta-Pikroerythrin.}}$$

und da das Beta-Erythrin sich spaltet in Beta-Pikroerythrin und Orsellinsäure, so hat man:

$$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_4H_6}\\ C_9\overset{''}{H_8}O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_4+\left.\begin{matrix}C_8\overset{''}{H_6}O_2\\ H_2\end{matrix}\right\}O_2=\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_4H_6}\\ C_9\overset{''}{H_8}O_2\\ C_8\overset{''}{H_6}O_2\\ H_4\end{matrix}\right\}O_6}_{\text{Beta-Erythrin.}}$$

Vorläufige Mittheilung über Brombenzoesäuren.

Von *A. Reinecke.*

Das Brom scheint mit Leichtigkeit Wasserstoff in der Benzoësäure vertreten zu können. Durch Erhitzen von Benzoësäure mit der berechneten Menge Brom und etwas Wasser im zugeschmolzenen Rohr bei 100°, bildet sich die von Peligot aus benzoësaurem Silber und Brom dargestellte *Brombenzoësäure* schon nach kurzer Zeit. Bei grösseren Mengen von Brom und bei höherer Temperatur wurde *Dibrombenzoësäure* erhalten und ferner

Gemische deren Bromgehalt die Gegenwart von noch höher gebromten Säuren verrieth. Die ausführliche Beschreibung dieser durch ihre Schwerlöslichkeit sich auszeichnenden Säuren wird in Kurzem erfolgen.

Versuch zur Darstellung der Benzoglykolsäure.

Von *A. Reinecke*[1]).

Wenn man die Benzoglykolsäure auffasst als $\left.\begin{matrix} C_2H_2O \\ C_7H_5O.H \end{matrix}\right\} O_2$ so müsste eine Synthese derselben möglich sein durch Einwirkung von Bromessigsäure auf benzoesaures Silber.

$$C_2H_3BrO_2 + C_7H_5AgO_2 = C_2H_3(C_7H_5O)O_3 + AgBr.$$

Der Versuch zeigte aber, dass hierbei Glycolid und Benzoësäure neben Bromsilber entstehen.

$$C_2H_3BrO_2 + C_7H_5AgO_2 = C_7H_6O_2 + C_2H_2O_2 + AgBr.$$

Ebenso wirken salicylsaures Natron und Bromessigsäure leicht auf einander ein, indem Glycolid und Salicylsäure entstehen.

Ueber das Verhalten des Schwefelwasserstoff-Schwefelkaliums zum Essigäther.

Von *J. A. Wanklyn.*

Journ. of the chemical soc. II. 2. 418. Dec. 1864.

Die Zersetzung des Essigäthers durch Kali kann auf zwei Arten aufgefasst werden:

$$1.\ O\left\{\begin{matrix} C_2H_3O \\ \boxed{C_2H_5} \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ \boxed{K} \end{matrix}\right\}O \quad \text{oder} \quad 2.\ O\left\{\begin{matrix} \boxed{C_2H_3O} \\ C_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} \boxed{H} \\ K \end{matrix}\right\}O$$ [2])

d. h. es wird das eine Mal das Alkoholradikal gegen Kalium und das andere Mal das Säureradikal gegen Wasserstoff ausgetauscht. Aus den Zersetzungsprodukten kann natürlich kein Schluss gezogen werden, welche Art der Zersetzung als die richtige zu betrachten ist.

Dieses wird sich aber sofort ermöglichen lassen, wenn wir

---

1) C = 12; O = 16. 2) C = 12; O = 16; S = 32.

das Kalihydrat durch Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium vertreten. In diesem Falle hat man

$$\text{I.}\quad O\left\{\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ K \end{matrix}\right\}S = O\left\{\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}S \text{ und}$$

$$\text{II.}\quad O\left\{\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} H \\ K \end{matrix}\right\}S = O\left\{\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right\}S$$

Nach I. bildet sich essigsaures Kalium und Merkaptan, nach II. Weingeist und Thiacetsaures Kalium.

Reiner Essigäther wurde daher längere Zeit mit einer Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium in absolutem Alkohol erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs war jedoch keinerlei Zersetzung zu bemerken. Das Ergebniss des Versuchs blieb dasselbe als das Gemenge auf 150° bis 200° erhitzt wurde. Da sich also kein Merkaptan gebildet hatte, so scheint dieser Versuch gegen die Gleichung I. zu sprechen. Chloräthyl wirkt ja so leicht auf Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium ein, warum sollte daher der Essigäther, wenn man ihn als ein Aethylsalz betrachtet, nicht eben so leicht darauf einwirken? Die Schwierigkeit verschwindet sobald man den Essigäther als ein Aethylat des Acetyls auffasst.

Ueber Chlorbrom-Aethylen (C_2H_2BrCl)[1].

Von *Hugo Müller.*

Journ. of the chemic. soc. (2) 2. 420. Dec. 1864.

Nach einer bequemen Darstellungsweise der Chlorbernsteinsäure suchend, schien mir die Zersetzung des *Chloräthylencyanids* $C_2HCl(CN)_2$ durch Kali oder Salzsäure ein dazu passender Weg zu sein. Doch wurden meine Erwartungen getäuscht durch das eigenthümliche Verhalten des Chloräthylenbromids $C_2H_3Cl.Br_2$ zu KCN, es entstand hierbei nichts von dem erwarteten Cyanid, sondern Chlorbromäthylen.

Beim Erhitzen einer alkoholischen Lösung von $C_2H_3Cl.Br_2$ (von 162°—164° Siedepunkt) mit KCN trat bald eine Zersetzung ein, indem ein leichtflüchtiges, schweres Oel neben etwas Blausäure überdestillirte. Nach einiger Zeit schied sich im Kühlrohr und in

1) C = 12; O = 16.

der Vorlage eine weisse Substanz aus, auch das schwere Oel begann allmälig sich in diesen weissen Körper umzuwandeln. Dieses erinnerte mich sofort an das analoge Verhalten des Brom-Aethylens [1]), eine Analyse zeigte mir aber, dass ich es mit einer neuen Verbindung zu thun hatte.

100 Thle. der weissen Verbindung enthielten 53,51% Br und 26,18% Cl, während die Formel C_2H_2ClBr 56,50% Br und 25,08% Cl erfordert.

Bei der Umwandlung der flüssigen Modifikation des Chlorbrom-Aethylens in die feste, habe ich dieselben Beobachtungen gemacht, wie Hofmann bei der gleichen Umwandlung des Bromäthylens C_2H_3Br. Ein Gemenge der flüssigen und festen Modifikation blieb mit etwas Wasser übergossen, ein Jahr sich selbst überlassen. Als das Ganze dann destillirt wurde, ging eine ansehnliche Menge der flüssigen Modification über, die indessen zum Theil schon in der Vorlage erstarrte. Durch wiederholtes Destilliren mit Wasser gelang es mir die ganze Menge in die feste Modifikation überzuführen.

Das *feste* C_2H_2ClBr stimmt in seinen Eigenschaften vollständig mit den festen Modificationen des C_2H_3Br (Hofmann), $C_2H_2Br_2$ (Lennox) und $C_2H_2Cl_2$ (Regnault) überein, dass ich seine Beschreibung füglich weglassen kann.

Das flüssige C_2H_2ClBr siedet, mit Wasser in Berührung, bei 55°—58°. Der Dampf desselben riecht stechend, wie Chlorbenzoyl und greift die Augen lebhaft an.

Versuche über Harnstoff- und Ammoniak-Bestimmung im Harn, insbesondere der Pflanzenfresser.

Von Dr. *F. Rautenberg*.

(Ann. d. Ch. u. Ph. 133, 55).

Der Einfluss des Sublimats — welches sich aus dem Kochsalz des Harns beim Zusammenbringen mit salpetersaurem Quecksilber-

1) Hofmann, Annalen der Chem. u. Pharm. 115, 271.

oxyd bildet — lässt sich dadurch beseitigen dass man, statt des bisher gebräuchlichen einfach kohlensauren, das zweifach kohlensaure Natron als Erkennungsmittel des Quecksilber-Ueberschusses benutzt, da dadurch wohl das salpetersaure Quecksilberoxyd aber nicht das Sublimat gefällt wird. Man verfährt auf folgende Weise:

Von der harnstoffhaltigen Flüssigkeit werden 2 Proben von 15 Cc. abgemessen. Die eine davon säuert man mit einem Tropfen Salpetersäure schwach an und fügt dann so lange von der Normal-Quecksilberlösung (30 Cc. = 15 Cc. 2 proc. Harnstofflösung) hinzu, bis sich eine bleibende Trübung einstellt. Die Anzahl der hierbei verbrauchten Cc. Quecksilberlösung bildet die Correction für Kochsalz. — Die zweite Probe dient zum Ausfällen des Harnstoffs. Man lässt die Quecksilberlösung, ohne vorhergehende Ansäurung der Probe allmählich zufliessen bewirkt die Neutralisation der freiwerdenden Salpetersäure durch successiven Zusatz kleiner Mengen von reinem gefällten kohlensauren Kalk. Zur Prüfung ob aller Harnstoff ausgefällt ist, bringt man mit dem Glasstabe einen starken Probetropfen auf eine sorgfältig gereinigte, an der Unterseite dicht mit Asphaltfirniss überzogenen Glasplatte und bedekt denselben mit einem Tropfen in Wasser aufgerührten doppelt kohlensauren Natron's, wobei das Erscheinen der ersten deutlichen Spuren einer gelben Färbung die Beendigung der Reaction anzeigt. —

Die von Neubauer (Harnanalyse 4. Aufl. 179) empfohlene Bestimmung des Ammoniak's nach der Schlösing'schen Methode hat den Uebelstand, dass ein (48-stündiger) Zeitraum vergeht, bis die Bestimmung beendigt ist. Mohr (Titrirmethode 2. Aufl., 517) hat deshalb ein einfacheres Verfahren vorgeschlagen, welches wesentlich darin besteht, dass man den genau neutralisirten Harn mit einer abgemessenen Menge titrirter Kalilösung kocht und statt der Alkalität des entweichenden Ammoniaks die bleibende Alkalität des zugesetzten Kali's misst.

Diese Methode von Mohr ist bei der Bestimmung des Ammoniaks im Rinderharn nicht anwendbar, weil sie stets einen Ammoniak-Ueberschuss und zwar meistens einen sehr bedeutenden ergiebt, der offenbar darin seinen Grund hat, dass gewisse ur-

sprünglich neutrale Extractionstoffe des Rinderharns durch die Einwirkung der Alkalien in Producte von saurer Natur übergeführt werden, welche dem zugesetzten Alkali theilweise seine Alkalität nehmen. Harnstoff und Hippursäure kommen dabei, wie besondere Versuche gezeigt haben, nicht in Frage. Bei menschlichem Harn scheint das Verfahren von Mohr eher anwendbar zu sein, doch reichen die wenigen angestellten Versuche keineswegs aus, um ein begründetes Urtheil zu fällen.

Die Methoden Schlösing-Neubauer und von Boussingault geben gute und übereinstimmende Resultate.

Der Ammoniakgehalt des Rinderharns bewegt sich nach den vorliegenden Bestimmungen in den Grenzen von 0 und 0,009 Proc. während von Boussingault 0,006—0,010 Proc. gefunden sind. Auf das bisher beobachtete Maximum der 24-stündigen Harnmenge 25000 Grm. bezogen, beträgt 0,01 Proc. nicht mehr, als 2,5 Grm. NH_3 oder 2,1 Grm. N pr. Tag. Daraus folgt, dass das Ammoniak des Harns bei Untersuchungen über den Stickstoff-Kreislauf im Körper des Rindes keiner besondern Berücksichtigung bedarf.

Ueber die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Triäthylamin.

Von *A. Geuther.*

(Jen. Zeitschr. u. s. w. I. 4 (1864) 494.

Das salpetrigsaure Kali setzt sich bekanntlich mit dem salzsauren Aethylamin um, unter Bildung von Salpetrigsäure-Aether, mit dem salzsauren Diäthylamin aber unter Bildung von Nitrosodiäthylin $C_4H_{10}N_2O$ [1]). Auf des Verf.'s Veranlassung hat Dr. W. Schultze das Verhalten desselben zum salzsauren Triäthylamin untersucht.

Das Triäthylamin wurde nach dem gewöhnlichen Verfahren mit Jodäthyl dargestellt. Es siedete stetig bei 89° corr. Die neutrale salzsaure Verbindung wurde mit neutraler salpetrigsaurer

1) Geuther, Ann. d. Ch. u. Ph. 128, 151.

Kalilösung destillirt. Der Verlauf der Zersetzung war ganz so, wie der Verf. es früher beim Diäthylaminsalz beobachtet hatte. Mit dem Destillat wurde auf ganz gleiche Weise verfahren. Von dem erhaltenen gelben, öligen Product ging die Hauptmenge unter geringer Bräunung bis 182° vollkommen über und diese besass genau den Geruch und die Zusammensetzung des Nitrosodiäthylin's. Zur weiteren Bestätigung wurde noch die Einwirkung der conc. Salzsäure darauf untersucht. Es löste sich, wie das Nitrosodiäthylin, leicht darin und beim Verdunsten blieb eine Salzmasse, welche durch die Eigenschaften und die Analyse des daraus dargestellten Platindoppelsalzes als Diäthylaminsalz erkannt wurde. Es entsteht demnach bei der Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf salzsaures Triäthylamin das nämliche Product, wie bei der Einwirkung auf das Diäthylaminsalz. „Was aus dem 1 Mgt. Leuchtgas wird, ist nicht näher untersucht worden, zweifellos aber tritt dasselbe als Alkohol aus der Verbindung aus und der Process verläuft nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C^2H^4 \\ C^2H^4 \\ C^2H^4 \end{matrix}\right\} H^3N,HCl + KO,NO^3 = C^4H^{10}N^2O^2 + C^2H^4 \left\{\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\right. + KCl\text{“}\ ^{1)}.$$

Notiz. Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf Hippursäure [2]).

Von *Robert Otto.*

Wird in eine recht concentrirte Lösung der Hippursäure in Natronlauge Natriumamalgam eingetragen, so entwickelt sich zuerst Wasserstoff in reichlicher Menge, allmählig wird die Entwicklung träger und hört schliesslich ganz auf. Säuren scheiden aus der syropdicken Flüssigkeit jetzt keine Hippursäure sondern ein Oel ab, welches, wenn der Wasserstoff lange genug eingewirkt hatte, sich vollständig in Aether löst und eine einzige Verbindung von der Zusammensetzung $C_{16}H_{21}NO_4$ ist. War dagegen die Einwirkung des Wasserstoffs noch nicht bis zu Ende geführt, so ist diese Verbindung noch mit einer anderen gemengt, welche beim Behandeln mit Aether ungelöst bleibt und die Zusammensetzung $C_{18}H_{24}N_2O_6$

1) C = 12; O = 8. 2) C = 12; O = 16.

besitzt. Diese letzte in Aether unlösliche Verbindung die *Hydrobenzursäure* entsteht *zuerst* aus der Hippursäure nach der Gleichung:

$$2C_9H_9NO_3 + 6H = C_{18}H_{24}N_2O_6$$

Hippursäure Hydrobenzursäure.

Bei fortgesetzter Behandlung mit Natriumamalgam — wovon ich mich durch directe Versuche überzeugt habe — verwandelt sie sich unter Aufnahme von noch 2H und Abgabe von Glycocoll in die andere Verbindung, die *Hydrobenzylursäure* nach der Gleichung

$$C_{18}H_{24}N_2O_6 + 2H = C_{16}H_{21}NO_4 + C_2H_4NO_2.$$

Hydrobenzursäure Hydrobenzylurs.-Glycocoll.

Die Hydrobenzursäure ist eine geruchlose gelbliche terpentinähnliche Masse, die erst nach monatelangem Stehen krystallinisch erstarrt. In Aether und Wasser ist sie unlöslich, beim Kochen mit Wasser schmilzt sie zu einem klaren Oele, in heissem Alkohol ist sie in jedem Verhältniss auflöslich, auch caustische und kohlensaure Alkalien lösen sie in der Kälte unverändert auf.

Die Lösung in Ammoniak giebt mit verschiedenen Metallsalzen Niederschläge, die sich beim Kochen unter theilweiser Abscheidung der Säure zersetzen.

Die Hydrobenzylursäure ist ein gelbliches Oel, das sich leicht in Aether, Alkohol und den Alkalien, nicht in kaltem Wasser löst; in heissem Wasser wird es dünnflüssig und löst sich etwas.

Frisch dargestellt ist die Hydrobenzylursäure fast geruchlos, sie nimmt aber allmählig aus der Luft Sauerstoff auf und verwandelt sich in eine neue äusserst wiederlich riechende Säure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{21}NO_5$ die *Hydroxybenzylursäure.* Diese ist krystallinisch, unlöslich in kaltem Wasser, schmilzt in heissem und erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch. In Aether Alkohol und Alkalien ist sie leicht löslich. Ihr Calciumsalz besitzt die Formel $C_{16}H_{19}Ca_2NO_4$.

Die Hydroxybenzylursäure verliert bei längerem Stehen im Vacuo ein Molecül Wasser und geht in eine Verbindung von der Formel $C_{16}H_{19}NO_4$ über, aus welcher in Berührung mit Wasser wieder langsam die Hydroxybenzylursäure regenerirt wird. Die Verbindung $C_{16}H_{19}NO_4$ ist eine Säure, die in ihren äussern Eigenschaften der um H_2O reicheren Säure gleicht und deren Calciumsalz $C_{16}H_{17}Ca_2NO_4$ zusammengesetzt ist.

Zersetzung der Hydrobenzylursäure mit Alkalien.

Das Studium der bei der Zersetzung der erwähnten Verbindungen auftretenden Producte bietet grosse Schwierigkeiten dar, welche in der Veränderlichkeit sowohl der ursprünglichen Verbindungen als auch ihrer Derivate ihren Grund haben. —

Bei der Destillation mit Alkalien liefert die Hydrobenzylursäure Benzylalkohol und im Rückstande befinden sich Glycocoll und eine Säure, welche 4 Atome H mehr enthält, als die Benzoësäure, die *Hydrobenzoësäure.*

$$C_{16}H_{21}NO_4 + H_2O = C_7H_8O + C_7H_{10}O_2 + C_2H_5NO_2$$

Hydrobenzylursäure, Benzylalkohol, Hydrobenzoësäure, Glycocoll.

Die Hydrobenzoësäure $C_7H_{10}O_2$ habe ich in freiem Zustande nicht erhalten; ihre Gegenwart wurde durch die Analyse des Calciumsalzes constatirt. Sie verändert sich namentlich (und ebenso ihre Salze) beim Umkrystallisiren durch Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Wasser und geht schliesslich in Benzoësäure (oder Benzoës. Salz) über. Zwischen der Hydrobenzoësäure und der Benzoësäure liegen viele intermediäre Produkte, die sich von der Benzoësäure durch einen niedrigen Schmelzpunkt und einen lange haftenden unangenehmen Geruch unterscheiden. Das folgende Beispiel mag ein Bild dieser Umsetzung geben.

Hydrobenzoësaures Calcium, $C_7H_9CaO_2$, gab beim Umkrystallisiren ein Salz von der Zusammensetzung $C_7H_8CaO_2$; die Zersetzung war also gewesen

$$2C_7H_9CaO_2 + O = 2C_7H_8CaO_2 + H_2O.$$

Die aus letzterem Calciumsalze abgeschiedene Säure glich im Aeusseren der Benzoësäure, fing an bei 90° zu schmelzen, war bei 105°—110° vollständig geschmolzen und $C_7H_8O_2$ zusammengesetzt, hatte sich also nach der Gleichung

$$2C_7H_9O_2 + O = 2C_7H_8O_2 + H_2O$$

gebildet.

Die Säure $C_7H_8O_2$ mehreremal umkrystallisirt, verlor den Geruch vollständig, schmolz bei 120° und lieferte bei der Analyse der Benzoësäure genau entsprechende Zahlen.

Zersetzung der Hydroxybenzylursäure mit Alkalien.

Die Hydroxybenzylursäure zerlegt sich bei Einwirkung von

Alkali in höherer Temperatur in Benzylalkohol, Glycocoll und eine Säure von der Zusammensetzung $C_{14}H_{18}O_5$ die *Hydroxybibenzoësäure*. Die Hydroxybibenzoësäure gleicht hinsichtlich ihrer leichten Zersetzbarkeit der Hydrobenzoësäure; ich habe sie wie diese nicht im freien Zustande erhalten, aber ihre Bildung durch die Analyse ihres Aethers und ihres Calciumsalzes unzweifelhaft nachgewiesen. Reines hydroxybenzylursaures Calcium wurde durch Kochen mit Kalilauge bis kein Benzylalkohol mehr durch den Geruch nachzuweisen war, zerlegt und die mit Salzsäure abgeschiedene stickstofffreie Säure mit Salzsäure und Weingeist in den Aether übergeführt. Der bei 205°—207° siedende Aether besass eine der Formel $C_{18}H_{26}O_5 = \left.\begin{matrix} C_{14}H_{16}O_3 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2$ entsprechende Zusammensetzung, leitet sich also von der Säure $C_{14}H_{18}O_5$ ab. Der Aether ist ein wasserhelles Liquidum von äusserst wiederlichen, an Benzoësäure-Aethyl-Aether und frische Fliederblüthen (Flores Sambuci) zugleich erinnernden Geruche. — Bei einem anderen Versuche wurde das hydroxybenzylursaure Calcium mit Kalilauge, bei einem dritten mit HCl bei möglichstem Abschluss von Sauerstoff zersetzt und *ein* Theil der freien stickstofflosen Säure zur Analyse verwandt, während das übrigbleibende nebst der Mutterlauge von der Säure in das Calciumsalz verwandelt wurde.

Die Analyse der Säure führte zur Formel $C_{14}H_{14}O_4$, die der Säure des am schwersten löslichen Calciumsalzes zu Formel $C_{14}H_{18}O_4$ und die des letzten Calciumsalzes zu Formel $C_{14}H_{16}Ca_2O_5$, des hydroxybibenzoësauren Salzes. Nach diesen Versuchen kann über das Auftreten dieser Säure kein Zweifel obwalten, die Art und Weise ihrer Entstehung lässt sich aber auf zweierlei Art interpretiren. Nimmt man an, dass auf 2 Moleküle Hydroxybenzylursäure 1 Molekül H_2O einwirkt, so hat man für die Zersetzung die Gleichung:

$$2C_{16}H_{21}NO_5 + H_2O = 2C_7H_8O + 2C_2H_5NO_2 + C_{14}H_{18}O_5$$

Hydroxybenzylursäure Benzakohol Glycocoll Hydroxybibenzoës.

welche direkt die Bildung der Hydroxybibenzoësäure erklärt. —

Nimmt man aber an, dass die Zersetzung durch Eintritt eines Moleküles H_2O in *ein* Molekül Hydroxybenzylursäure stattfindet, so hat man die Gleichung:

$$C_{16}H_{21}NO_5 + H_2O = C_2H_5NO_2 + C_7H_8O + C_7H_{10}O_3.$$

Aus der nach dieser Gleichung entstehenden Säure $C_7H_{10}O_3$

würde sodann die Hydroxybibenzoësäure durch Abgabe von Wasser entstehen können, in folgender Weise

$$2C_7H_{10}O_3 - H_2O = C_{14}H_{18}O_5.$$

hypothetische Säure Hydroxybibenzoësäure.

Da ich die Säure $C_7H_{10}O_3$ niemals unter den Zersetzungsprodukten nachgewiesen habe, so ist es wahrscheinlich, dass sie im Moment ihrer Entstehung in Wasser und Hydroxybibenzoësäure zerfällt oder das die Zersetzung nach der 1ten Gleichung verläuft. Nach dieser erklärt sich sodann das Auftreten der beiden andern Produkte in folger Weise:

$$C_{14}H_{18}O_5 - H_2O = 2C_7H_8O_2$$
$$C_{14}H_{18}O_5 + O = C_{14}H_{14}O_4 + 2H_2O.$$

Bei der Entstehung der Säure $C_{14}H_{14}O_4$ hat demnach Sauerstoff bereits mitgewirkt.

Da die Hydrobenzylursäure so leicht durch Aufnahme eines Atomes O in die Hydroxybenzylurs. übergeht, so ist es klar, dass bei der Zersetzung der Hydrobenzursäure mittelst eines Alkalis an der Luft 2 Reihen von Zersetzungsprodukten resultiren müssen, — die *einen* hervorgegangen aus der Hydrobenzylursäure die *andern* aus der Hydroxybenzylursäure — von deren Trennung man bei ihrer leichten Veränderlichkeit von vorneherein abstrahiren darf. —

Zersetzung der Hydrobenzylursäure mit Salzsäure.

Die Zersetzung scheint eine ganz ähnliche, wie mit Alkalien, nur wirkt die Salzsäure weit energischer ein; Bei derselben tritt Benzylchlorür, Glycocoll und eine stickstofffreie Säure auf. Statt der Hydrobenzoësäure, welche nach der oben angegebenen Gleichung entstehen müsste, habe ich stets Säuren erhalten, deren Zusammensetzung zwischen den Formeln $C_{14}H_{14}O_3$ und $C_7H_6O_2$ lag; bei verschiedenen Bestimmungen wurde der Schmelzpunkt solcher Säuren bei 80°—83°, 83°—85°, 87°—89°, 90°—109°, 107°—112° gefunden. Nur einmal habe ich mit der Formel $C_{14}H_{14}O_3$ gut übereinstimmende Zahlen erhalten. Die aus solchen Säuren dargestellten Salze gehören auffallender Weise der Hydroxybibenzoesäure und deren Derivaten an; bei den sehr zahlreichen Versuchen die ich nach dieser Richtung hin angestellt habe, habe ich drei Mal Calciumsalze erhalten, deren Analyse mit dem hydroxybiben-

zoësauren Calcium genau übereinstimmte. Die Bildung der Säure $C_{14}H_{14}O_3$ als feststehend angenommen, liesse sich die Entstehung derselben in analoger Weise wie die der Hydroxybibenzoësäure aus der Hydroxybenzylursäure, aus der um $1H_2O$ ärmeren stickstoffhaltigen Säure in welcher die Hydrobenzylursäure beim Kochen mit HCl an der Luft übergehen könnte, interpretiren nach Gleichung:

$$2C_{16}H_{19}NO_4 + H_2O = 2C_2H_5NO_2 + 2C_7H_8O + C_{14}H_{14}O_3.$$

Aus der Säure $C_{14}H_{14}O_3$ könnten durch Aufnahme von Wasser die Salze der Hydroxybibenzoësäure entstehen. Aus dem Säuregemische dargestellte Aether stimmten annähernd mit der Formel $\left.\begin{matrix} C_{14}H_{14}O_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2$.

Um den Versuch unabhängig zu machen von der Hydrobenzylursäure und dem Sauerstoff habe ich reines hydroxybenzylursaures Calcium in einem Rohre zugeschmolzen, mit concentrirter Salzsäure zersetzt und aus der erhaltenen stickstofffreien Säure das Calciumsalz dargestellt. Die Analyse stimmte fast genau mit reinem hydroxybibenzoësaurem Calcium überein und machte es so mehr wie wahrscheinlich, dass die bei der Zersetzung der Säure $C_{16}H_{19}NO_4$ auftretende stickstofffreie Säure bei ihrer Ueberführung in das Calciumsalz in Hydroxybibenzoësäure übergeht. Bei der Leichtigkeit mit welcher die Hydroxybenzylursäure in die nur H_2O ärmere Säure übergeführt wird, möchte es immerhin schwierig sein, die Verhältnisse endgültig festzustellen, da man nicht wissen kann, von welcher von beiden Säuren die Zersetzungsprodukte abzuleiten sind.

Um ein Bild zu gewinnen von der Veränderung, welche die aus den beim Kochen der Hydrobenzylursäure entstehenden Säuren dargestellten Calciumsalze an der Luft erleiden, habe ich die beim Verdunsten aus der Lösung einer grösseren Menge Salzes nach einander anschiessenden Krystallisationen analysirt und den folgenden Formeln entsprechenden Zahlen erhalten.

1. $C_{14}H_{14}Ca_2O_{3,5}$; 2. $C_{14}H_{14}Ca_2O_4$; 3. $C_{14}H_{14}Ca_2O_{4,5}$;
4. $C_{14}H_{12}Ca_2O_4$; 5. $C_{14}H_{12}Ca_2O_{4,5}$.

Das letzte Salz könnte dann durch fernere Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von H_2O in benzoësaures Salz übergehen

$$2C_{14}H_{12}Ca_2O_{4,5} + O = 4C_7H_5CaO_2 + 2H_2O.$$

Die Formeln sollen natürlich nicht der Ausdruck sein für

wirklich existirende Verbindungen, sondern nur anschaulich machen, wie durch wiederholte Einwirkung des Sauerstoffs und Abgabe von Wasser allmählig Benzoësäure entstehen kann.

Einwirkung der Salzsäure auf Hydrobenzursäure.

Diese Säure zerlegt sich beim Kochen mit Salzsäure nach der Gleichung

$$\underset{\text{Hydrobenzurs.}}{C_{18}H_{24}N_2O_6} + 2H_2O = \underset{\text{Glycocoll}}{2C_2H_5NO_2} + C_{14}H_{18}O_4 (= 2C_7H_9O_2).$$

Ein flüchtiges Produkt wie bei der Hydrobenzylursäure tritt nicht auf. Neben Glycocoll wird ein dunkelbraunes in Wasser unlösliches, in Alkohol und Aether lösliches Oel erhalten, dem geringe Mengen harziger stickstoffhaltiger Produkte anhängen. Beim Behandeln mit Barytwasser bleiben diese ungelöst und man erhält das Baryumsalz der um 3 Atome H reicheren Säure als die Benzoësäure von der Formel $C_{14}H_{16}Ba_2O_4$; aus welchem die reine Säure durch Salzsäure gefällt werden kann, die der Benzoësäure im Aeusseren gleicht, aber einen weit niedrigeren Schmelzpunkt und den oft erwähnten unangenehmen Geruch besizt. Säure und Salze sind ungemein veränderlich. Um für die Richtigkeit der für die Zersetzung der Hydrobenzursäure angeführten Gleichung noch einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wurde der Rest des bei der Zersetzung erhaltenen dunkelbraunen Oeles, welcher aber durch Stehen an der Luft bereits weiter verändert war, in den Aether übergeführt. Es konnten aus den bei verschiedenen Temperaturen 208°—210°; 195°—205°; 208°—210°; 193°—195° aufgefangenen Produkten die Formeln

$$\left.\begin{matrix} C_{14}H_{14}O_3 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2, \quad \left.\begin{matrix} C_{14}H_{16}O_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2 \text{ und } \left.\begin{matrix} C_{14}H_{15}O_{2\frac{1}{2}} \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

berechnet werden, welche den Säuren $C_{14}H_{16}O_5$, $C_{14}H_{18}O_4$, und $C_{14}H_{17}C_{4,5}$ entsprechen.

$C_{14}H_{18}O_4$ ist die ursprüngliche Säure, deren Bildung nach obiger Gleichung gefordert wird; aus ihr entsteht die Säure $C_{14}H_{17}O_{4,5}$ als Zwischenglied durch Einwirkung eines Atomes O unter Abspaltung von HO (O=8)

$$C_{14}H_{18}O_4 + O = C_{14}H_{17}O_{4,5} + HO$$

und das letzte Produkt $C_{14}H_{16}O_5$ in derselben Weise nach Gleichung

$$C_{14}H_{17}O_{4,5} + O = C_{14}H_{16}O_5 + HO. —$$

Von weiteren Versuchen schreckt mich der auf die Dauer geradezu unerträglich werdende Geruch, welcher den meisten der erwähnten Verbindungen eigenthümlich ist und der seines Anhaftens wegen den damit Arbeitenden aus jeder Gesellschaft verbannt, zurück. —

Greifswald, Anfang Januar 65.

Ueber das Glycin[1].

Von *K. Kraut* und *Fr. Hartmann*.

(Ann. d. Ch. u. Ph. 133, 99)

1. *Darstellung von Glycin aus Hippursäure.*

Man giesst die durch Kochen mit rauchender Salzsäure erhaltene Lösung von der erstarrten Benzoësäure ab, kocht letztere noch einmal mit Salzsäure, giesst wieder ab, verdunstet und erhitzt den Rückstand über freiem Feuer so lange Salzsäure und Benzoësäure fortgeht. Man löst in Wasser, versetzt mit Silberoxyd, so lange noch Chlorsilber gebildet wird, entfernt das gelöste Silber mit Schwefelwasserstoff und verdampft. Bei Anwendung reiner Materialien wird sogleich reines Glycin erhalten.

2. *Barytwasser und Glycin.*

Erst bei sehr hoher Temperatur tritt Zersetzung ein, bei der Ammoniak kein Methylamin gebildet wird. Ebenso wird durch IH der Stickstoff des Glycin's in Ammoniak verwandelt. Dabei treten leicht Explosionen auf.

3. *Bleisuperoxyd, Schwefelsäure und Glycin.*

Beim Erhitzen mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure zerfällt das Glycin in CO_2, H_2O und CNH. Letztere wird aber ziemlich vollständig weiter zerlegt, so dass die Zersetzung nahezu nach der Gleichung

$$C_2H_5NO_2 + 3O = 2CO_2 + NH_3 + H_2O$$

vor sich geht.

4. *Halb-salzsaures Glycin*

$2(C_2H_5NO_2)HCl$, scheidet sich in Nadeln ab, beim Einleiten von Ammoniak in die alkoholische Lösung des einfach-salzsauren Glycins.

5. *Glycinsilber*

$C_2H_4AgNO_2$ entsteht nur beim Verdunsten der durch Kochen mit Silberoxyd gesättigten Glycinlösung neben Schwefelsäure, beim Abdampfen in der Wärme wird Silber reducirt, durch Weingeist

1) C = 12; O = 16.

eine Verbindung erhalten, die auf 4 At. Glycin 3 At. Silber enthält.

6. *Glycinsilber und Jodäthyl*

liefern beim Erhitzen ein Glycin, welches an der Stelle von Wasserstoff Aethyl enthält. Diese Verbindung ist aber nicht dem Sarkosin analog, sie wird durch Silberoxyd zerlegt und man erhält nach Entfernung des gelösten Silbers nur Glycin. Beim Destilliren mit Baryt wird sie, dem Glycin analog, in Kohlensäure und Aethyl-Methylamin zerlegt.

7. *Alaninsilber und Jodäthyl*

zeigen ein ähnliches Verhalten. 2 Mol. Jodäthyl wirken auf 1 Mol. Alaninsilber, eine jodwasserstoffsaure Verbindung erzeugend, aus welcher Silberoxyd wieder Alanin regenerirt.

8. *Glycinäthyläther.*

Das nach Schilling's Angabe (Ann. d. Ch. u. Ph. 127,97) durch Erhitzen von Jodäthyl mit Glycin und absolutem Alkohol dargestellte jodwasserstoffsaure Aethylglycin $C_4H_9NO_2,HI$ wurde vollständig getrocknet und durch Kochen der wässrigen Lösung mit Silberoxyd zerlegt. Es resultirte ein Destillat, welches Alkohol enthielt und der Rückstand erwies sich nach Beseitigung des Silbers als Glycin. Diese Zersetzung ist vollständig derjenigen der zusammengesetzten Aether analog, das Glycin halb Ammoniak halb Säure vermag das Aethyl an 2 verschiedenen Stellen aufzunehmen und so entweder

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ CH_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \\ \left.\begin{matrix} CO \\ H \end{matrix}\right\} O \end{matrix}}_{\text{Aethylglycin v. Heintz}} \quad , \text{ oder } \quad \underbrace{\left.\begin{matrix} H \\ H \\ CH_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \\ \left.\begin{matrix} CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O \end{matrix}}_{\text{Glycinäthyläther}}$$

zu bilden. Letzterer, nur in Verbindung mit Säuren beständig, zerfällt mit Silberoxyd in Weingeist und Glycin.

9. *Jodmethyl mit Glycinmethyläther.*

Das von Schilling durch Erhitzen von Jodmethyl mit Glycin und absolutem Alkohol dargestellte jodwasserstoffsaure Dimethylglycin bildet sich nach der Gleichung

$$3C_2H_5NO_2 + 2CH_3I = 2(C_2H_5NO_2)HI + C_2H_4(CH_3)NO_2,CH_3I,$$

nur $^1/_3$ des Glycins wird in die Methylverbindung übergeführt, der Rest als halbjodwasserstoffsaures Salz ausgeschieden. Dieses bleibt beim Behandeln mit absoluten Alkohol ungelöst zurück, die alkoholische Lösung hinterlässt bei der Destillation die leicht sich bräunende Jodverbindung, welche durch Schütteln mit Chlorsilber in die beständigere, in weissen Nadeln krystallisirende Chlorverbindung verwandelt wird. Diese verbindet sich nicht mit Platinchlorid. Mit Wasser kann sie ohne Zersetzung gekocht werden aber beim Kochen mit Silberoxyd zerlegt sie sich in Methylalkohol und Glycin. Das Product der Einwirkung von Jodmethyl auf Glycin ist demnach nicht jodwasserstoffsaurer Sarcosinmethyläther $\left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \\ CH_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \left.\begin{matrix} CO \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O,HI \end{matrix}$, sondern es besitzen die Aether des Glycin's die Fähigkeit sich noch mit einem Atom Jod- oder Chloräthyl oder -methyl zu vereinigen, deren Formel demnach

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ CH_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ \left.\begin{matrix} CO \\ CH_3 \end{matrix}\right\} O,CH_3Cl \end{matrix}$$

zu schreiben ist. Die Einwirkung von Jodäthyl auf Basen erlaubt demnach nicht in allen Fällen einen Schluss auf die Anzahl von ersetzbaren Wasserstoffatomen zu ziehen; ist die Base dem Glycin analog zusammengesetzt, so kann auch ein Aether gebildet werden, ohne dass der ammoniakalische Wasserstoff von der Reaction berührt wird.

10. *Acetursäure.*

Wenn in absolutem Aether vertheiltes Chloracetyl längere Zeit mit etwas überschüssigem Glycinsilber gekocht, dann filtrirt und der Rückstand mit Aether gewaschen wird, bleibt ein Gemenge von Chlorsilber, Glycinsilber und *Acetursäure,* welche durch absoluten Alkohol ausgezogen werden kann. Sie krystallisirt in kleinen weissen, in Wasser und Alkohol löslichen, sauer reagirenden und schmeckenden Krystallen die sich bei 130° ohne Wasserverlust bräunen und durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt werden. Ihre Zusammensetzung ist $C_4H_7NO_3$. Sie bildet nur lösliche Salze. Ihr *Kalksalz* scheidet sich anfangs in Krystallen, dann in Oeltropfen

aus der neben Schwefelsäure stehenden Lösung ab, das *Blei-* und *Silbersalz* krystallisiren.

Dieselbe Säure wird auch, aber weniger rein aus getrocknetem Glycinzink und Chloracethyl erhalten. Neutralisirt man das Product mit Kalk und versetzt mit Weingeist, so fällt acetursaurer Kalk, der durch Auflösen in Wasser, partielles Fällen mit Weingeist, wodurch die färbenden Stoffe zuerst niederfallen, gereinigt und dann durch Salzsäure zerlegt werden kann. Da nun dem Glycinsilber die Formel $\left.\begin{array}{r}H\\H\\CH_2\end{array}\right\}\begin{array}{l}N\\ \left.\begin{array}{l}CO\\Ag\end{array}\right\}O\end{array}$, der Acetursäure dagegen die Formel $\left.\begin{array}{r}C_2H_3O\\H\\CH_2\end{array}\right\}\begin{array}{l}N\\ \left.\begin{array}{l}CO\\H\end{array}\right\}O\end{array}$ zukommt, so muss die Bildung derselben in 2 Perioden vorgehen und zuerst ein anhydridartiger Körper $\left.\begin{array}{r}H\\H\\CH_2\end{array}\right\}\begin{array}{l}N\\ \left.\begin{array}{l}CO\\C_2H_3O\end{array}\right\}O\end{array}$ entstehen, der durch Umlagerung im eignen Molecül in Acetursäure übergeht.

11. *Benzoyl-Hippursäureanhydrid.*

Die Bildung der Acetursäure liess es möglich erscheinen, dass bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Hippursäure eine einbasische Säure $\left.\begin{array}{r}C_7H_5O\\C_7H_5O\\CH_2\end{array}\right\}\begin{array}{l}N\\ \left.\begin{array}{l}CO\\H\end{array}\right\}O\end{array}$ entstehe.

Als getrocknetes hippursaures Silber mit Chlorbenzoyl und absolutem Aether gekocht, die Lösung vom Chlorsilber filtrirt und verdunstet wurde, blieb ein saurer Krystallbrei zurück, der mit Aether und wässrigem kohlensauren Kali geschüttelt an letzteres Benzoësäure abgab. Die ätherische Lösung wurde verdunstet, der Rückstand in Weingeist gelöst und mit Wasser gefällt, wodurch ein zu einem braunen Harze zusammenfliessender Niederschlag erhalten wurde. Mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet wurde er erst nach wochenlangem Stehen zerreiblich und

hatte die Zusammensetzung des Benzoyl-Hippursäureanhydrids

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ H \\ CH_2 \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} CO \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\} O$$

Ueber die Dampfdichte des Salmiaks.

Von *H. Sainte-Claire Deville.*

Comptes rendus. 59, 1057.

Der Verf. hatte früher gezeigt, dass sich Salzsäure und Ammoniak bei 360° unter Wärmeentwicklung verbinden, und daraus geschlossen, dass der Salmiakdampf 8 Volumen entspräche. Man hatte die Richtigkeit dieser Behauptung angezweifelt [1]), da die beiden Gase im Augenblick des Zusammentreffens nicht die Temperatur von 360° hatten. Der Verf. wiederholte daher den Versuch auf folgende Weise: Ein Kolben von 100—200 CC. Inhalt war schlangenförmig von 2 Röhren von je 2 Meter Länge umgeben. Diese beiden Röhren überragten mit ihrem einen Ende den Hals des Kolbens und waren mit ihrem andern Ende an den Boden des Kolbens angelöthet. Der ganze Apparat tauchte in eine eiserne Quecksilberflasche, in welcher derselbe durch Quecksilberdampf auf die constante Temperatur von 360° gebracht wurde. Durch die eine Röhre strich ein gleichmässiger Strom trockner Salzsäure, ohne Druck, mit einer Geschwindigkeit von 20 bis 25 Liter in der Stunde. Der Kolben ist also stets gefüllt mit Salzsäuregas von 360°. Ein in denselben tauchendes Luftthermometer zeigt die Schwankungen der Temperatur an. So bald die Temperatur eine gleichmässige geworden ist, leitet man durch das 2. Rohr einen Strom trocknen Ammoniakgases mit gleicher Geschwindigkeit in den Kolben. Das Ammoniak hat jetzt dieselbe Temperatur wie die Salzsäure und doch zeigt das Luftthermometer eine ganz unzweifelhafte Temperaturerhöhung an.

Unterbricht man den Ammoniakstrom und stellt ihn dann wie-

1) Wanklyn und Robinson, Compt. rend. 56, 1237. Jahresber. 1863. 40.

der her, so fällt und steigt die Temperatur nacheinander. Dass v. Than bei seinem Apparate nicht ein Gleiches beobachtete, scheint in einigen Mängeln seines Apparats zu liegen. Die innere Temperatur muss zunächst eine möglichst constante sein und das ist nur schwer zu erreichen und zu bestimmen. Schwankungen im Volumen der Gase hervorzurufen durch die Verdunstungen des nahe auf seinen Siedepunkt erhitzten Quecksilbers, werden daher kaum zu vermeiden sein. Die Menge der Gase ist so gering im Vergleich zu der Masse der äusseren und inneren Glashülle, dass die ohnehin nur kleine Menge Wärme augenblicklich von den Glaswandungen absorbirt wird. Endlich ist der Unterschied in der Dichtigkeit der beiden Gase eine so bedeutende (0,5896 : 1,2612 = 1 : 2,7), dass die beiden Gase gewiss lange in den Röhren getrennt bleiben, ehe sie sich verbinden. Ohne eine solche Verbindung ist aber eine Wärmeentwicklung unmöglich.

Würtz[1]) hatte den Versuchen des Verf.'s entgegen gestellt, dass die beobachtete Wärmeentwicklung nicht nothwendig einer Verbindung der beiden Gase zuzuschreiben sei. Nach den Versuchen von Fove kann man z. B. zu verdünnter Schwefelsäure fortwährend Wasser zufügen und beobachtet dabei doch stets eine Temperaturerhöhung. — Aber diese Erwärmung im letzteren Falle ist eine nothwendige Folge der Dichtigkeitsänderung der Flüssigkeiten.

Der Verf. giebt den Anhängern der abnormen Dampfdichten schliesslich noch folgende Schwierigkeiten zu lösen:

1. *Schwefelammonium* NH_4S entspricht 4 Volumen Dampf. Schwefelwasserstoff und Ammoniak verbinden sich also, und bleiben bei *der* Temperatur verbunden, bei welcher man die Dampfdichte von NH_4S bestimmt (100° z. B.) *Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium* $NH_4S + HS$ entspricht 8 Volumen Dampf. Nimmt man an diese Verbindung zersetze sich bei der Temperatur der Dampfdichte-Bestimmung (100°), so erhält man die 8 Vol. Dampf und wenn man ein Zerfallen in NH_3 (4 Vol.) u. 2HS (4 Vol.) voraussetzt. Aber bei dieser Temperatur kann nur eine Spaltung eintreten in NH_4S (4 Vol.) und HS (2 Vol.) d. h. in 6 Vol.

2. Wenn SO^2,CO^2 Essigsäure, S,Se,Fe u.s. w. eine mit der

1) Leçons de philos. chim. 78.

Temperatur so wechselnde Dampfdichte zeigen, so rührt das nur von der steten Erniedrigung des Ausdehnungscoefficienten her, der endlich den Minimalwerth von 0,00366 erreicht. Man hat auf diese Weise die abnormen Dampfdichten des As u. P. z. B. zu unterdrücken gehofft. Aber nach den Versuchen von Deville und Troost bleibt bei diesen Körpern in Zwischenräumen von 1000° die Dampfdichte dieselbe und mithin auch der Ausdehnungscoefficient ihrer Dämpfe, wie bei allen hinreichend erhitzten Dämpfen und permanenten Gasen. Ausnahmsweise anzunehmen, dass dieser Ausdehnungscoefficient verschieden von 0,00366 ist oder sein kann damit P und As nicht blos 1 Vol. entsprechen, wäre eine mit allen Analogien unverträgliche, dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft nicht entsprechende Annahme.

Zur Zinkprobe.

Von Dr. *E. Jacob*.

(Berg- und Hüttenmänn. Zeit. 1864, 45).

Bei der Zinkprobe auf gewichtsanalytischem Wege tritt oft der störende Fall ein, dass das durch Soda gefällte kohlensaure Zinkoxyd in hohem Grade flockig ist und dadurch nicht allein das Auswaschen schwierig macht und eine lange Zeit zum Trocknen erfordert, sondern auch oft einen nicht unbedeutenden Verlust an Zink verursacht. Allerdings sind auch bei dichten Niederschlägen fast immer Spuren von Zink im Filtrate nachzuweisen, aber die Menge desselben ist äusserst gering, bei flockiger Beschaffenheit des Niederschlags dagegen findet man im Filtrat oft bedeutende Mengen von Zink, die man selbst bei der technischen Analyse nicht vernachlässigen darf.

Dieser Fehler lässt sich indess vermeiden, wenn man zu der 60—80° C. warmen Lösung vorsichtig Sodalösung giesst, bis eben eine entstehende Wolke nicht mehr verschwindet und die Kohlensäure ruhig entweichen lässt. Dies ist nach einigen Secunden der Fall. Setzt man dann, wie gewöhnlich, Soda im Ueberschuss hinzu und kocht, so setzt sich der Niederschlag als ein rein weis-

ses Pulver leicht zu Boden und die weitere Behandlung hat keine Schwierigkeiten mehr. Ein langes Kochen hat bei Abwesenheit von Ammonsalzen keinen Nutzen.

Der Verf. hat sich durch mehrere Versuche überzeugt, dass bei dieser Fällungsart sich keine basische Salze bilden.

Ueber eine neue Säure, welche bei der Darstellung der schwefligen Säure aus Schwefelsäure und Kohle entsteht.

Von *Terreil.*

(Bull. de la soc. chim. Dec. 1864, 413)

Bei der Bereitung der schwefligen Säure aus Schwefelsäure und Kohle setzt sich im Halse des Ballons fast regelmässig eine weisse, in Nadeln oder Blättchen krystallisirte Substanz ab, die eine in Wasser fast unlösliche, in Alkohol aber leicht lösliche Säure ist, deren Zusammensetzung aus Mangel an genügender Substanz noch nicht bestimmt werden konnte. Ihre stark sauer reagirenden Lösungen geben weder mit Chlorbarium noch mit salpetersaurem Silber einen Niederschlag. Die Säure schmilzt bei niedriger Temperatur und sublimirt ohne Zersetzung in langen weissen, dem Jodcyan sehr ähnlichen Nadeln. Beim Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in sehr kurzen, sternförmig gruppirten rhombischen Prismen. In Alkalien ist sie leicht löslich und wird durch Säuren wieder gefällt. Sie scheint keinen Schwefel zu enthalten.

Der Verf. glaubt, dass diese Säure sich durch die Einwirkung der Schwefelsäure oder schwefligen Säure auf einen in der angewandten Kohle enthaltenen organischen Rückstand bilde und ist augenblicklich mit Versuchen beschäftigt dieselbe beliebig und in grösserer Menge darzustellen.

Ueber Tasmannit. Ein organisches Mineral[1]).

Von *A. H. Church.*

(Philosophical. magazine [4] Bd. 28. N. 191, Dec. 1864, 465.)

Im Tasmanian Court der Londoner Industrieausstellung befand sich ein Mineral betitelt: Dysodil von den Ufern des Flusses Mersey, Nordseite von Tasmania. Dieses Mineral scheint indessen von Dysodil verschieden zu sein. Da es durch kein Lösungsmittel von den beigemengten Gebirgsarten getrennt werden konnte, so wurde es grob gepulvert, und mit concentrirter Salzsäure übergossen, deren specifisches Gewicht durch etwas zugesetztes Chlorcalcium erhöht war. Dadurch wurde es leicht die organische Substanz abzuschlämmen. Das gewaschene Mineral hat getrocknet das spec. Gewicht =1,18, Härte =2. Es ist durchsichtig und braunroth. Harzglanz. Bruch: muschlig. Wegen seiner Verschiedenheit vom Dysodil benennt es der Verf. *Tasmannit.*

Tasmannit wird von Salzsäure nicht angegriffen. Salpetersäure oxydirt ihn langsam unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Schwefelsäure. Schwefelsäure verkohlt den Tasmannit leicht unter Bildung von viel schwefliger Säure. Alkalien scheinen ohne Wirkung zu sein.

Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl, Steinkohlenöl lösen keine Spur Tasmannit auf.

Tasmannit brennt an der Luft sehr leicht mit russender Flamme, unter Verbreitung eines widrigen Geruches. Bei der trocknen Destillation liefert Tasmannit ölige und feste Zersetzungsprodukte von unangenehmen an gewisse Sorten Canada-Petroleum erinnernden Geruche.

Mittel.		Nach Abzug der Asche.		Berechnet f. $C_{40}H_{62}O_2S$.
Kohlenstoff	72,88	Kohlenstoff	79,34	79,21
Wasserstoff	9,56	Wasserstoff	10,41	10,23
Schwefel	4,90	Schwefel	5,32	5,28
Asche	8,14 und 12,24	Sauerstoff	4,93	5,28
			100,00	100,00

Mit der Formel $C_{40}H_{62}O_2S$ tritt Tasmannit in eine einfache Beziehung zum *Retinit* $C_{40}H_{62}O_3+H_2O$:

1) C = 12; O = 16; S = 32.

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{31}O \\ C_{20}H_{31}O \end{matrix}\right\} O + H_2O = \text{Retinit}$$

$$\left.\begin{matrix} C_{20}H_{31}O \\ C_{20}H_{31}O \end{matrix}\right\} S = \text{Tasmannit.}$$

Ueber ein neues Chromogen aus dem Pflanzenreich [1]).

Von Dr. *J. Piccard.*

(Journ. f. pr. Ch. 93. 369).

In den Blattknospen von Populus monolifera, P. nigra und P. pyramidalis kommt neben einem ätherischen Oel, einer gelben harzigen Materie und Salicin ein Stoff vor, der durch con. Schwefelsäure und durch kaustische Alkalien schön goldgelb gefärbt wird und mit Basen eben so gefärbte Salze liefert. Der Verf. nennt denselben deshalb *Chrysinsäure.* Zur Darstellung derselben wurden die weingeistigen Auszüge der Knospen mit Bleiessig vermischt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand nach der Entfernung der Essigsäure und des Salicins durch Waschen mit Wasser, wieder gelöst und nochmals mit Bleiessig versetzt. Die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit schied nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff und längerem Stehen ein weisses Pulver ab, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

Die reine Chrysinsäure krystallisirt in fast völlig farblosen, dünnen, zerbrechlichen Tafeln, sie ist in Wasser fast unlöslich, in Aether und kaltem Alkokol wenig, in heissem Alkohol leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure und die freien Alkalien lösen sie leicht mit schön gelber Farbe, in Baryt- od. Kalkwasser ist sie sehr wenig löslich, nimmt aber beim Vermischen damit dieselbe gelbe Farbe an. Durch rauchende Salpetersäure wird sie anfangs gelb gefärbt dann vollständig zersetzt. Sie fällt Eisensalze schmutzig grün, ihre ammoniakalische Lösung reducirt weder Silber- noch Kupfersalze. Durch Bleizucker wird sie aus ihrer alkoholischen Lösung nicht gefällt, Bleiessig erzeugt einen leichten Niederschlag. Chlorkalk färbt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur gelb, beim Erwärmen orange.

---

1) C = 12; O = 16.

Die Analyse ergab die Formel $C_{11}H_8O_3$.

Das *chrysinsaure Kali* bildet feine, sehr leicht lösliche Nadeln, das *Ammoniaksalz* kugelige aus kleinen Nädelchen bestehende Massen. Beide Salze wurden nicht analysirt.

Das *Barytsalz* lässt sich nicht durch Kochen der Säure mit kohlensaurem Baryt sondern durch Eingiessen einer siedenden alkoholischen Chrysinsäurelösung in überschüssiges Barytwasser erhalten. Der gelbe Niederschlag hatte nach dem Auswaschen, Kochen mit vielem Wasser und Trocknen die Zusammensetzung $C_{11}H_7BaO_3$.

Der Verf. vermuthet, dass zwischen der Chrysinsäure und dem Chlorophyll eine Beziehung stattfinde, da die Pflanzentheile die grün werden sollen und nur wegen Lichtmangels ungefärbt blieben, dieselben Reactionen wie die Chrysinsäure zeigen; „so z. B. die Kartoffelschossen, die sich im dunkeln gebildet haben, deren Spitzen allein grün werden, welches gerade der Theil ist, der allein auch durch Schwefelsäure und Alkali gefärbt wird."

Ueber die Carminsäure [1]).

Von *C. Schaller.*

(Bull. de la soc. chim. Dec. 1864, 414).

Zur Reindarstellung der Carminsäure wurde der wässrige Auszug der Cochenille mit essigsaurem Blei und etwas Essigsäure ausgefällt, der ausgewaschene Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzt, die vom schwefelsauren Blei abfiltrirte Lösung nochmals mit essigsaurem Blei behandelt und das Bleisalz wieder mit Schwefelsäure zersetzt. Die Fällung wurde hierauf noch ein drittes Mal wiederholt, darin das Bleisalz mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die abfiltrirte Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Concentriren der Lösung schieden sich warzige Krystalle ab, die unter dem Mikroskop betrachtet, sich mit einer gelben durchsichtigen in hexagonalen Tafeln krystallisirten Substanz verunreinigt zeigten. Diese gelben Krystalle waren in kaltem Wasser unlöslich und konnten deshalb

1) C = 12; O = 16.

leicht von der Carminsäure getrennt werden, aber da sie sich nur in geringer Menge gebildet hatten und an der Luft sich rasch zersetzten und schwarz wurden, konnten sie nicht analysirt werden.

Die mit kaltem Wasser von diesen Krystallen getrennte Carminsäure wurde im Wasserbade zur Trockne gebracht und aus absolutem Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Sie ist in Alkohol sehr leicht, in Aether wenig löslich und krystallisirt aus Aether in warzigen Gruppen, die einer runzeligen Haut ähnlich sehen. Die Analyse der so gereinigten Carminsäure ergab die Formel $C_9H_{10}O_6$, welche in der Mitte zwischen den beiden von Schützenberger aufgestellten Formeln $C_9H_8O_6$ und $C_9H_8O_7$ steht und sich von den ersteren nur um H_2O unterscheidet.

Aus der Zusammensetzung der carminsauren Salze folgt, dass die Säure zweibasisch ist, sie bildet neutrale und saure Salze.

Das Natronsalz wurde durch Zusatz von alkoholischem Natron zu der Lösung der Carminsäure in absolutem Alkohol, als Niederschlag erhalten, der, nach dem Waschen mit absolutem Alkohol, aus Wasser in Warzen, wie die Carminsäure, krystallisirte.

Der Verf. hat den Natrongehalt in diesem Salze durch Erhitzen mit reiner, geglühter Kieselsäure bestimmt und empfiehlt diese Methode zur Bestimmung der festen Alkalien als eine sehr genau und leicht ausführbare.

Ueber die Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf Nickellösungen bei Gegenwart von Kalk, Baryt oder Strontian.

Von Prof. *O. L. Erdmann.*

(Zeitschr. f. anal. Chem. III, 161).

Nach den Angaben von Fischer (Pogg. Ann. 72, 477) ist das salpetrigsaure Nickeloxydkali eine in Wasser ziemlich leicht lösliche, in kleinen bräunlich rothen Octaëdern krystallisirende Verbindung. Setzt man zu der Lösung dieses Salzes — oder überhaupt zu einer Mischung von Nickelchlorürlösung und salpetrig-

saurem Kali — Chlorcalcium, so bildet sich sofort ein gelber krystallinischer Niederschlag, der in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem leicht mit grüner Farbe löslich ist. Die conc. Lösung scheidet beim Erkalten langsam einen Theil des Aufgelösten in Gestalt eines gelben Pulvers ab, welches unter dem Mikroskope aus durchsichtigen, gelblichen Octaëdern besteht.

Dem Kalke fast gleich wirken Baryt und Strontian. Die Farbe der so gefällten Verbindungen, besonders des barythaltigen Niederschlag's ist mehr rothgelb, als die der Kalkverbindung. Aus heissen Lösungen erhält man mikroskopische Krystalle, Würfel und Combinationen derselben mit Octaëderflächen.

Es folgt hieraus dass die ausgezeichnete Methode der Trennung von Kobalt und Nickel mit salpetrigsaurem Kali nur dann angewandt werden kann, wenn die Lösung frei von Kalk-, Baryt- und Strontiansalzen ist.

Ueber die isomeren Chlorbenzoësäuren [1].

Von *F. Beilstein.*

(Nachrichten d. Kgl. Gesellschaft d. Wissenschaften z. Göttingen 1864, 326).

Chiozza hatte zuerst durch Zerlegen des Salicylsäurechlorides mit Wasser eine Säure von der Zusammensetzung der gechlorten Benzoësäure erhalten. Später beobachteten Limpricht und v. Uslar die Bildung einer *Chlorbenzoësäure* durch Zersetzung des Chlorides der Benzoëschwefelsäure. Es fand sich aber merkwürdigerweise, dass diese Säure in vielen Punkten von der Säure Chiozza's verschieden war. Diese Beobachtung wurde von Kekulé, Kolbe und Lautemann bestätigt und namentlich gaben die letzteren Chemiker dem Produkte Chiozza's den Namen *Chlorsalylsäure* um an die Entstehung dieser Säure aus Salicylsäure zu erinnern. In einer gemeinschaftlich mit Dr. Wilbrand ausgeführten Untersuchung erhielten wir durch Zerlegen der *Diazoamidodracylsäure* mit Salzsäure eine neue Säure $C^7H^5ClO^2$, die sich von den beiden obigen wesentlich unterschied. Wir bezeichneten sie deshalb als *Chlordracylsäure.*

---

1) C = 12; O = 16.

Endlich war es Otto gelungen durch Zerlegen der Chlorhippursäure mit Salzsäure, sowie durch directes Behandeln der Benzoësäure mit Salzsäure und chlorsaurem Kali Säuren $C^7H^5ClO^2$ darzustellen, die indessen vielfach von der Säure Limpricht und v. Uslar's abwichen, und welche Otto daher geneigt schien für identisch mit der Säure Chiozza's zu erklären. Doch sprach sich Otto nicht bestimmt über die Natur seiner Säuren aus.

Bedenkt man, dass ausser in den angeführten Fällen, noch bei mehreren anderen Reaktionen verschiedene Chlorbenzoësäuren erhalten worden sind, so ist die Verwirrung in diesem Kapitel gross, und es musste in hohem Grade wünschenswerth erscheinen, alle auf die verschiedenste Art erhaltenen Chlorbenzoësäuren einer vergleichenden Untersuchung zu unterwerfen, um die Anzahl der isomeren Säuren $C^7H^5ClO^2$ auf eine möglichst kleine Zahl zu reduciren. Die Versuche, welche Dr. F. Schlun deshalb hierüber ausführte, haben in der That das gewünschte Resultat geliefert, indem es ihm gelungen ist alle diese Säuren bis auf *drei* bestimmt von einander verschiedene Formen zurückzuführen, diese 3 Säuren sind *Chlorenbzoësäure* (aus Benzoësäure), *Chlorsalylsäure* (aus Salicylsäure) und *Chlordracylsäure* (Derivat der Nitrodracylsäure).

Da es bei diesen Untersuchungen auf die Erkenntniss der feinsten Unterschiede ankam, so wurden alle Beobachtungen durch unmittelbares Vergleichen angestellt. Wir stellten uns zunächst reine Präparate der 3 isomeren Säuren dar und verglichen damit dann die bei den verschiedenen Reaktionen erhaltenen Präparate.

Chlorsalylsäure. Kolbe und Lautemann geben für den Schmelzpunkt dieser Säure 140° an, Kekulé fand 137°. Diesen Schmelzpunkt fanden wir auch. Das Kalksalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Es hat die Formel $C^7H^4ClCaO^2 + H^2O$. Die reine Säure mit Wasser erhitzt, schmilzt zunächst zu einem Oele.

Chlorbenzoësäure (aus Sulfobenzoësäure). Limpricht und v. Uslar fanden den Schmelzpunkt dieser Säure bei 140°, Kolbe und Lautemann aber bei 152°. Diese Abweichung erklärt sich durch Anwesenheit einer kleinen Verunreinigung, wodurch die wiederholt gereinigte Säure noch gelb erscheint. Die obigen Chemiker geben übereinstimmend an, dass es ihnen nicht ge-

lungen ist, diese Säure vollkommen weiss zu erhalten. Sehr leicht erreicht man aber dieses, sobald die Säure durch Papier sublimirt wird (nach Art der Benzoësäure). Man erhält dann ein blendend weisses Produkt von 152°—153° Schmelzpunkt. Die Säure schmilzt nicht unter Wasser. Ihr Kalksalz ist = $C^7H^4ClCaO^2 + 1^1/_2H^2O$ 1 Theil desselben löst sich bei 12° in 82,7 Theilen Wasser.

Chlordracylsäure sublimirt in Schuppen und nicht in Nadeln, wie die beiden vorigen. Sie schmilzt bei 236°. Ihr Kalksalz ist = $C^7H^4ClCaO^2 + 1^1/_2H^2O$. Wie es scheint entsteht dieselbe Säure beim Zerlegen des Chlorides der *Oxydracylsäure* mit Wasser.

Chlorbenzoësäure aus Diazoamidobenzoësäure nach Griess, zeigt den Schmelzpunkt 153°, ihr Kalksalz war = $C^7H^4ClCaO^2 + 1^1/_2H^2O$, 1 Theil desselben löste sich bei 12° in 82,4 Theile in Wasser. Die Säure ist demnach, wie schon Griess vermuthete, vollkommen identisch mit der Säure aus Benzoëschwefelsäure.

Chlorbenzoësäure aus Chlorhippursäure. Wir verdanken das von uns benutzte Material der grossen Güte des Herrn Dr. R. Otto in Greifswald. Dies rohe Gemenge von Mono- und Dichlorhippursäure wurde zunächst mit Wasser behandelt um die weniger lösliche Dichlorhippursäure möglichst abzuscheiden. Die noch sehr unreine Monochlorhippursäure wurde dann in einer Retorte mit Salzsäure gekocht und die überdestillirte Säure wiederholt aus Wasser umkrystallisirt, dann in das Kalksalz umgewandelt und dieses so oft umkrystallisirt, bis die daraus abgeschiedene Säure einen constanten Schmelzpunkt zeigte. Dieser ergab sich zu 152,5°. Das Kalksalz war $C^7H^4ClCaO^2 + 1^1/_2H^2O$ und die Säure mithin vollkommen identisch mit normaler Chlorbenzoësäure. — Es wurde versucht aus reiner Chlorbenzoësäure wieder künstlich Chlorhippursäure zu erzeugen und einem von Herrn Prof. Meissner mit grösster Bereitwilligkeit zur Verfügung gestellten Hunde wurden deshalb 12 Gr. reiner Chlorbenzoësäure eingegeben. Es stellte sich aber hierbei das unerwartete Resultat heraus, dass diese Säure unverändert durch den Harn wieder abgeschieden wurde.

Chlorbenzoësäure aus Benzoësäure. a) durch Behandeln mit

Salzsäure und chlorsaurem Kali nach Otto. Die durch wiederholtes Umkrystallisiren, Binden an Kalk, Umkrystallisiren des Kalksalzes schliesslich vollkommen reine Säure zeigte sich durchaus identisch mit normaler Chlorbenzoësäure. b) durch Behandeln mit Chlorkalklösung. Auch hier wurde schliesslich reine Chlorbenzoësäure erhalten. Die Einwirkung des Chlorkalks geht aber sehr leicht weiter und man erhält dann viel Bichlorbenzoësäure. c) durch Behandeln mit Antimonsuperchlorid. Aequivalent-Mengen Benzoësäure und Antimonsuperchlorid wurden gemengt und gelinde erhitzt. Man erhielt unter starker Salzsäureentwickelung ein dünnflüssiges Oel, das beim Erkalten erstarrte. Mit verdünnter Salzsäure übergossen, löste sich die grösste Menge des Antimons, der Rückstand wurde in Soda gelöst und die Lösung durch Salzsäure gefällt. Der Niederschlag lieferte schon nach einmaligem Umkrystallisiren reine Chlorbenzoësäure.

Durch Behandeln der *Zimmtsäure* mit Chlorkalk hatte Stenhouse eine Chlorbenzoësäure erhalten. Bei Wiederholung seiner Versuche fanden wir alle Angaben desselben bestätigt. Die leicht zu reinigende Säure erwies sich als vollkommen identisch mit normaler Clorbenzoësäure. Obige Versuche erlauben uns zu dem allgemeinen Schlusse, dass *wenn eine Chlorbenzoësäure aus Benzoësäure oder einer benzoësäureliefernden Verbindung* (z. B. Hippursäure, Zimmtsäure) *dargestellt wird, man immer eine und dieselbe Säure* $C^7O^5ClO^2$ *erhält*. Die Isomeren dieses Körpers entstehen nur wenn von andern Reihen ausgegangen wird, z. B. aus Salicylsäure oder von der mit Nitrobenzoësäuren isomeren Nitrodracylsäure.

Ueber einige Derivate der Brenzschleimsäure [1]).

Von *F. Beilstein*.

(Nachrichten d. Kgl. Gesellscht. d. Wissenschft. z. Göttingen 1864, 138.)

Die Brenzschleimsäure ist in vielfacher Hinsicht eine interessante Säure. Sie ist offenbar der Repräsentant einer besondern Reihe organischer Säuren, die zwischen der aromatischen und

---

1) C = 12; O = 16.

Fettsäurereihe stehen. Während sie in manchen Hinsicht sich eng an die Gruppe der ersteren Säuren anlehnt, weicht sie in andern Eigenschaften ganz bedeutend von denselben ab. Obgleich sie *drei* Atome Sauerstoff enthält, ist sie doch entschieden eine *einbasische* und *einatomige* Säure. Von der zusammengesetzten Anissäure abgesehen, wird sie dadurch zum einzigen Beispiel dieser Art. An Interesse gewinnt auch noch die Brenzschleimsäure durch ihre Isomerie mit der *Brenzmekonsäure*, die übrigens nur eine schwache Säure ist und eher als eine aldehydartige Säure (wie salicylige Säure u. a.) aufzufassen ist. Durch die hier mitzutheilenden Versuche tritt die Brenzschleimsäure in eine ganz bemerkenswerthe Beziehung zu der so seltenen *Mellithsäure*. Gerhardts Vermuthung das *Furfurol* möchte der Aldehyd der Brenzschleimsäure sein, ist durch die Versuche von Schulze und Schwanert vollkommen bestätigt worden. Diese Chemiker erhielten beim Behandeln des Furfurols mit Silberoxyd Brenzschleimsäure. Später beobachtete Ulrich, dass Furfurol schon beim blossen Behandeln mit alkoholischer Kalilösung in Brenzschleimsäure übergehe, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung des Alkoholes der Brenzschleimsäure: eine Reaktion die vollkommen übereinstimmend ist mit dem Verhalten des Bittermandelöles gegen alkoholisches Kali. Um den Alkohol der Brenzschleimsäure genauer zu studieren liess Herr Dr. H. Schmelz Natriumamalgam auf Furfurol einwirken und beobachtete dabei eine sehr heftige Reaktion. Erst nach einiger Zeit entwickelte sich Wasserstoff und die Flüssigkeit schied dann auf Zusatz von Schwefelsäure einen öligen Körper aus, der nicht ohne Zersetzung flüchtig und offenbar der Alkohol der Brenzschleimsäure war.

Aeusserst merkwürdig ist das von Herrn Dr. Schmelz beobachtete Verhalten einer wässrigen Brenzschleimsäurelösung gegen Brom. Unter heftiger Kohlensäureentwickelung scheidet sich hierbei ein Oel aus, welches durch weiteres Digeriren mit Brom wieder verschwindet. Die im Wasserbade eingedampfte Flüssigkeit liefert dann glänzende, farblose Krystallblätter von *Mucobromsäure* $C^4H^2Br^2O^3$, deren Entstehung durch die Gleichung ausgedrückt wird:

$$C^5H^4O^3 + 2H^2O + 8Br = C^4H^2Br^2O^3 + CO^2 + 6HBr.$$

Die Mucobromsäure ist eine schwache Säure, Salze konnten nicht leicht dargestellt werden, durch die Einwirkung der Basen treten tiefere Zersetzungen ein.

Die Einwirkung des *Chlors* auf Brenzschleimsäure ist eine ganz ähnliche, wie im oben beschriebenen Falle. Man erhält kleine, scharf ausgebildete Krystalle von *Mucochlorsäure* $C^4H^2Cl^2O^3$.

Vergleicht man die Formeln der *Mucobromsäure* $C^4H^2Br^2O^3$ und *Mellithsäure* $C^4H^2O^4$, so fällt der einfache Zusammenhang derselben sofort in die Augen. Durch Vertauschung des Broms gegen Sauerstoff muss es möglich sein, die Mucobromsäure in Mellithsäure zu verwandeln. Bei den bis jetzt vorläufig untersuchten Zersetzungen der Mucobromsäure trat indessen eine Spaltung in anderm Sinne ein. Kocht man Mucobromsäure mit *Baryt*, so fällt nach einiger Zeit kohlensaurer Baryt nieder und es entwickelt sich an der Luft entzündliches *Brom-Acetylen*. Zugleich enthält die Flüssigkeit das Barytsalz einer neuen bromfreien Säure, die wir *Cumonsäure* nennen. Die Reaktion verläuft demnach nach dem Schema:

$$2C^4H^2Br^2O^3 + H^2O = C^4H^2O^3 + C^2HBr + 2CO^2 + 3HBr.$$

Die *Cumonsäure* ist ihrer Zusammensetzung nach homolog mit der Brenzschleimsäure. Sie ist aber entschieden zweibasisch und dadurch von letzterer sehr wesentlich verschieden. Eine ganz andere Zersetzung tritt ein, wenn man Mucobromsäure einige Zeit mit *Silberoxyd* kocht. Die heiss filtrirte Flüssigkeit scheidet in diesem Falle glänzende Krystallnadeln eines Silbersalzes aus, welches nach der Formel $C^7H^2Br^3Ag^3O^5$ zusammengesetzt ist. Die Entstehung desselben erklärt sich durch die Gleichung:

$$2C^4H^2Br^2O^3 + 2Ag^2O = C^7H^2Br^3Ag^3O^5 + CO^2 + AgBr + H^2O.$$

Aus dem Silbersalz lässt sich durch Schwefelwasserstoff die freie Säure gewinnen. Dieselbe zersetzt sich beim Kochen mit Baryt, nach der Gleichung:

$$C^7H^5Br^3O^5 = C^4H^2O^3 + C^2HBr + CO^2 + 2HBr$$

unter Bildung von *Cumonsäure*. Die oben beschriebene Zersetzung der Mucobromsäure durch Baryt scheint also die endliche Zersetzung derselben auszudrücken. Bei der Einwirkung von Silberoxyd bleibt die Reaktion auf halbem Wege stehen und man er

hält die bromirte dreibasische Säure als ein intermediäres Produkt.

Ich schliesse diese Mittheilung mit der Aufzählung einiger brenzschleimsaurer Salze, deren genauere Kenntniss wir ebenfalls Herrn Dr. Schmelz verdanken.

Brenzschleimsaures Kali $C^5H^3KO^3$ durch Fällen der alkoholischen Lösung desselben mit Aether in glänzenden Schuppen erhalten.

Brenzschleimsaures Natron $C^5H^3NaO^3$ weisse Krystallschuppen, wie das Kalisalz erhalten.

Brenzschleimsaurer Kalk $C^5H^3CaO^3$, nach dem Trocknen über Schwefelsäure. Blendend weisses, krystallinisches Pulver. Wie das Kalisalz erhalten.

Brenzschleimsaures Kupfer $C^5H^3CuO^3 + H^2O$, nach dem Trocknen über Schwefelsäure. Kleine grüne Krystalle.

Brenzschleimsaures Blei $C^5H^3PbO^3 + {}^1/_2H^2O$. Weisse harte Krystalle, in kaltem Wasser wenig löslich, leichter in heissem.

Ueber die Zusammensetzung des Stauroliths.

Von Prof. *Kenngott* in Zürich.

(Journ. f. pract. Ch. 98, 257).

Nachdem die vor längerer Zeit vom Verf. ausgesprochene Vermuthung, dass der Staurolith Eisenoxydul enthalte, durch 10 von Rammelsberg ausgeführte Analysen bestätigt worden war, boten diese Annalysen keine Möglichkeit eine bestimmte Formel für das Mineral aufzustellen. Die Kieselsäure schwankte in den weitesten Dimensionen. Auf Wunsch des Verf.'s hat deshalb Prof. Wislicenus den Staurolith nochmals analysirt und dazu ein mit der grössten Sorgfalt ausgesuchtes Material des Stauroliths von Monte Campione bei Faido in Tessin benutzt.

Die procentischen Ergebnisse dieser Analyse sind folgende:

	1.	2.
Kieselsäure	27,95	27,90
Thonerde	54,26	54,42
Eisenoxyd	4,58	4,90
Eisenoxydul	9,91	9,96
Magnesia	2,80	2,97
	99,50	100,15.

Unter der Annahme, alles Eisen sei ursprünglich als Oxydul vorhanden gewesen:

	1a.	2a.
Kieselsäure	27,25	27,90
Thonerde	54,26	54,42
Eisenoxydul	14,03	14,37
Magnesia	2,80	2,97
	99,04	99,66.

Aus den beiden Analysen 1. und 2. ergiebt sich für den Staurolith die Formel

$$\dot{R}_6\dddot{Si} + 8\dddot{\overline{R}}_2\dddot{Si}$$

aus den beiden Analysen 1a. und 2a. aber

$$\dot{R}_6\dddot{Si} + \dddot{\overline{Al}}_2\dddot{Si}$$

welcher der Verf. den Vorzug giebt, da er voraussetzt, dass der Staurolith nur Eisenoxydul enthält. Shreibt man die Kieselsäure $\ddot{Si}$, so würde die Formel

$$\dot{R}_4\dddot{Si} + 2\dddot{\overline{Al}}_4\ddot{Si}_3$$

resultiren.

Die Magnesia, anfänglich in den Staurolithen übersehen, später bestimmt und bei den neueren Analysen auch in grösserer Menge aufgefunden, vertritt in dem wesentlichen Eisenoxydul-Thonerde Silicat eine geringe Menge des Eisenoxyduls, ohne dass ein bestimmtes Verhältniss derselben zum Eisenoxydul sich ergeben hätte.

Ueber die Einwirkung der Aldehyde auf Amide.

Von *Hugo Schiff*.

(Comptes rendus. 60. 32).

Wird ein Gemenge von trocknem Amylamin mit Önanth- oder Benz-aldehyd erhitzt, so bildet sich Wasser und man erhält Diamine, analog der früher beschriebenen Phenylverbindungen[1]). Das

1) Diese Zeitschrift 1864, 564.

Diönanthyliden-Diamylamin $C_{24}H_{50}N_2 = N_2\left\{\begin{matrix}(C_7H_{14})_2\\(C_5H_{11})_2\end{matrix}\right.$ und das *Ditoluiden-Diamylamin* $C_{24}H_{34}N_2 = N_2\left\{\begin{matrix}(C_7H_6)_2\\(C_5H_{11})_2\end{matrix}\right.$ sind ölig, in Wasser unlöslich und ohne alle basischen Eigenschaften. Bei erhöhter Temperatur werden sie braun und destilliren unter geringer Zersetzung.

Das *Coniin* erhitzt sich kaum mit Aldehyden, doch wird Wasser ausgeschieden. Bei der Einwirkung desselben auf Acet- Acryl- und Önanthaldehyd erhält man sehr schwere Flüssigkeiten, die sich nicht mit Säuren verbinden. Das Acetyl- und Acrylderivat bilden Chlorplatindoppelsalze.

Behandelt man *Önanthol* mit trocknem Ammoniak, so findet eine beträchtliche Wärmeentwickelung statt, es wird viel Wasser gebildet und man erhält das ölige *Triönanthyliden-Diamin* $C_{21}H_{42}N_2 = N_2(C_7H_{14})_3$, analog dem Hydrobenzamid $N_2(C_7H_6)_3$. Dieses Amid verbindet sich weder mit Säuren noch mit Metallchloriden. Es ist durch seine grosse Beständigkeit ausgezeichnet, da es bei einer Temperatur von über 400° ohne Zersetzung siedet. Es bräunt sich hierbei, liefert aber keine dem Amarin analoge Base. — *Valeraldehyd* wirkt in derselben Weise.

Verschiedene andere Amide wurden noch in ihrem Verhalten zu Aldehyden geprüft und immer ergab sich das Resultat, dass sämmtlicher typische Wasserstoff der Basen mit dem Sauerstoff der Aldehyde als Wasser austrat und durch die zweibasischen Reste der Letzteren vertreten wurde. Auf diese Weise geben die Aldehyde ein neues und sehr bequemes Mittel ab die Anzahl der freien typischen Wasserstoffatome zu bestimmen. Diese Reaktion ist der Einwirkung der Alkoholbromide oder Jodide vorzuziehen, weil bei Letzteren für jedes einzelne Wasserstoffatom die ganze Operation wiederholt werde muss, während man dasselbe in *einem* Versuche mit den Aldehyden erreicht. In vielen Fällen wird man selbst die Anzahl der freien Wasserstoffatome durch einen einfachen volumetrischen Versuch bestimmen können, wenn man reines Önanthol anwendet und sich einer in $\frac{1}{10}$ CC. getheilten Bürette bedient. Man setzt das Önanthol der schwach erwärmten Base zu, so lange sich noch Wasser abscheidet.

Ueber einige Derivate des Dibenzyls[1]

Mitgetheilt von *Rudolph Fittig.*

Bei meiner Untersuchung des Diphenyls musste ich auf die weitere Verfolgung einiger interessanter Zersetzungen verzichten, weil die erhaltenen Producte theils nicht im Zustande absoluter Reinheit dargestellt werden konnten, theils aber, wie z. B. das Dibromdiphenyl so beständig waren, dass sie der Einwirkung der angewandten Reagentien den grössten Widerstand entgegensetzten. Eine ähnliche Indifferenz zeigen die meisten Derivate der Muttersubstanz des Diphenyls, des Benzols, während im Allgemeinen die analog zusammengesetzten Derivate des homologen Toluol's weit leichter angreifbar sind. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass auch das vom Toluol derivirende Dibenzyl $\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ C_7H_7 \end{matrix}\right\}$ der Untersuchung weniger Hindernisse entgegensetzen würde, als das Diphenyl und ich veranlasste deshalb Herrn Stud. Stelling die Zersetzungsproducte dieses Kohlenwasserstoff's näher zu untersuchen.

Das Dibenzyl wurde auf dieselbe Weise aus Monochlortoluol, wie das Diphenyl aus Brombenzol dargestellt. Merkwürdiger Weise eignet sich das Monobromtoluol bei weitem nicht so gut dazu, wie die Chlorverbindung. Bei wiederholten mit der grössten Sorgfalt ausgeführten Versuchen wurden aus vollständig reinem Bromtoluol nur unverhältnissmässig geringe Quantitäten von Dibenzyl neben grossen Mengen sehr hoch siedender, nicht krystallisirender Nebenproducte erhalten, während das Chlortoluol sofort eine reichliche Ausbeute lieferte. In Betreff der Eigenschaften des Dibenzyl's können wir die Angaben von Cannizzaro und Rossi vollständig bestätigen. Es unterscheidet sich vom Diphenyl dadurch, dass es aus Alkohol in prachtvollen, grossen, oft mehr als zolllangen Spiessen krystallisirt. Das Diphenyl krystallisirt unter gleichen Umständen stets in Blättern.

Rauchende Salpetersäure verwandelt das Dibenzyl schon in der Kälte unter heftiger Reaction in zwei isomere Nitroverbindungen, welche durch Krystallisiren aus Alkohol getrennt werden können. Aus der heiss gesättigten Lösung scheiden sich zuerst lange, feine, etwas gelblich gefärbte Nadeln von *Dinitrodibenzyl* $C_{14}H_{12}(NO_2)_2$

1) C = 12; O = 16.

ab, die in Alkohol, selbst in siedendem schwer löslich, in Wasser unlöslich, in Aether und Chloroform leichter löslich sind und bei 166°—167° schmelzen. Beim Verdunsten der Mutterlauge, aus der diese Verbindung krystallisirt ist, scheidet sich eine andere Verbindung meistens in geschmolzenem Zustande ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren lässt sich dieselbe rein erhalten. Sie krystallisirt in kleinen, sehr feinen bei 74°—75° schmelzenden Nadeln, ist aber schwer in guten Krystallen zu erhalten, da sie grosse Neigung hat, sich zuerst flüssig abzuscheiden und dann zu einer harten amorph scheinenden Masse zu erstarren. Da diese Verbindung dieselbe Zusammensetzung wie das Dinitrodibenzyl besitzt, nennen wir sie *Isodinitrodibenzyl*. — Das Dibenzyl verhält sich demnach gegen rauchende Salpetersäure genau so wie das Diphenyl und es gelang eben so wenig, wie bei diesem eine Mononitroverbindung darzustellen.

Beim Behandeln mit Zinn und conc. Salzsäure geht das Dinitrodibenzyl in *Diamidodibenzyl* $C_{14}H_{12}(NH_2)_2$ über, welches, nach gehöriger Reinigung durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser, in ausgezeichnet schönen, blendend weissen, stark glänzenden Blättchen krystallisirt. In kaltem Wasser ist die Base fast unlöslich, in Alkohol leicht löslich, sie schmilzt bei 132°.

Das *salzsaure Salz* der Base $C_{14}H_{12}(NH_2)_2, 2HCl$ krystallisirt in kleinen, farblosen in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Krystallen, wenn man zu der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure vorsichtig concentrirte Salzsäure hinzufügt. Auf Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes scheidet sich nach kurzer Zeit das Platindoppelsalz $C_{14}H_{12}(NH_2)_2, 2HCl, PtCl_4$ in sehr hübsch ausgebildeten, concentrisch vereinigten Nadeln ab, die aber durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und in ein braunes, nicht krystallinisches Pulver verwandelt werden.

Das *schwefelsaure Salz* $C_{14}H_{12}(NH_2)_2, SH_2O_4$ scheidet sich aus der heiss gesättigten Lösung als ein weisses krystallinisches Pulver ab. Es ist in Wasser ziemlich schwer, aber bei weitem nicht so schwer löslich, wie das schwefelsaure Benzidin.

Das *oxalsaure Salz* $C_{14}H_{12}(NH_2)_2, C_2H_2O_4$ entsteht als voluminöser Niederschlag, wenn die Lösung des salzsauren Salzes mit

oxalsaurem Ammon versetzt wird. Es ist in Wasser wenig löslich. Wendet man freie Oxalsäure an, so bildet sich nicht sofort ein Niederschlag, aber allmählig scheidet sich ein saures Salz in grösseren, gut ausgebildeten, prismatischen Krystallen ab, welches in Wasser ebenfalls sehr schwer löslich ist.

Das *phosphorsaure Salz* ist ein in Wasser wenig löslicher Niederschlag, den phosphorsaures Natron in der Lösung des salzsauren Salzes erzeugt. Das *chromsaure Salz* krystallisirt beim Vermischen der Lösung des salzsauren Salzes mit saurem chromsauren Kali in ziemlich schwierig löslichen, goldgelben, stark glänzenden Nadeln, welche sich aber in der Flüssigkeit schon nach ganz kurzer Zeit wieder zersetzen und in ein braunes, wie es scheint, amorphes Pulver zerfallen.

Das Isodinitrodibenzyl wird durch Zinn und Salzsäure ebenfalls in eine Base verwandelt, aber diese ist so leicht veränderlich und geht so schnell in eine theerartige Masse über, dass es trotz mehrmals wiederholter Bemühungen nicht möglich war, sie oder eins ihrer Salze in reinem Zustande zu gewinnen.

Mit Brom verbindet sich das Dibenzyl leicht unter Bildung von Bromwasserstoffsäure. Je nach der Menge des angewandten Broms erhält man eine einfach oder zweifach gebromte Verbindung. Das *Monobromdibenzyl* $C_{14}H_{13}Br$ ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose Flüssigkeit, die unter 0° krystallinisch erstarrt und ohne Zersetzung destillirt werden kann. Ihr Siedepunct liegt über 320°, ihr spec. Gewicht wurde bei 9° = 1,318 gefunden. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht löslich. Das *Dibromdibenzyl* $C_{14}H_{12}Br_2$ ist in Alkohol weit schwieriger löslich, als die Monobromverbindung und krystallisirt, daraus in kleinen, blendend weissen unzersetzt flüchtigen Krystallen, die bei 114°—115° schmelzen. Alkoholisches Ammoniak, so wie alkoholische Lösungen von essigsaurem Kali, Jodkalium und Cyankalium wirkten beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 140°—150° auf das Dibromdibenzyl nicht ein. Bei allen Versuchen war keine nachweisbare Spur von Bromkalium entstanden.

Die flüssige Monobromverbindung scheint leichter zersetzbar zu sein.

Ueber diese Zersetzungen und einige andere Derivate des

Dibenzyls, mit deren Studium Herr Stelling augenblicklich noch beschäftigt ist, werden wir später Mittheilung machen.

Ueber Dampfdichten.

Von *J. A. Wanklyn.*

(Philosoph. magaz. [4]. Vol. 29, 111. Febr. 1865).

Die Beobachtung Deville's, dass sich bei 360° Ammoniak und Salzsäure unter Wärmeentwicklung verbinden (S. 133) findet der Verf. nicht in Widerspruch mit den gegenwärtig herrschenden Ansichten. Das Dampfdichtegesetz verlangt nicht, dass die bei der Siedehitze des Quecksilbers entwickelten Salmiakdämpfe *völlig* aus Ammoniak und Salzsäure in unverbundenem Zustande bestehen. Das Mittel aus der Dampfdichte von NH_3 und HCl beträgt 0,93 während Deville und Troost für die Dampfdichte des Salmiaks bei 360° 1,01 fanden. Es ist daher einleuchtend, dass diese Gase einigen unzersetzten Salmiakdampf enthalten konnten und durch eine einfache Rechnung findet man, dass die Gase dem Gewichte nach aus 17,2% NH_4Cl und 82,8% $NH_3 + HCl$ bestanden. Bringt man also NH_3 und HCl bei 360° zusammen, so wird etwa nur $^1/_6$ der Wärme frei werden können, welche bei der totalen Verbindung gebildet wird.

Der Verf. glaubt nicht, dass bei dem letzten Deville'schen Versuche NH_3 und HCl wirklich die Temperatur des Quecksilberdampfes annehmen konnten. Bei der Geschwindigkeit, mit welcher die Gase die Spirale durchströmten, kann jeder Cubikcentimeter des Gases höchstens 2 bis 4 Secunden lang in der Spirale verblieben sein. Diese Zeit kann unmöglich hinreichend gewesen sein, die Gase von 20° auf 360° zu erwärmen. Der Inhalt des Kolbens war 100 bis 200 C.C. Während einer Sekunde strömten 14 C.C. Gas hinein und nach 10 Sekunden war also der Inhalt des Kolbens erneuert. Deville benutzte ein nur relative Vergleiche zulassendes Luftthermometer. Da die Gase endlich den Kolben mit der Geschwindigkeit von 7 bis 14 C.C. in der Sekunde durchströmten, ist es zweifelhaft, ob die Temperatur im Innern des Kolbens wirklich 360° betrug.

Mit dem Than'schen Apparate lassen sich wohl kleine Temperaturdifferenzen nicht mehr erkennen, aber Differenzen von 40° wie sie Deville's frühere Versuche ergaben, hätten unmöglich dabei übersehen werden können.

Der Verf. findet auch, dass Deville's Einwurf, beim Zusammenkommen von NH_3 und HCl (im Than'schen Versuche) blieben die Gase unvermischt, unbegründet ist. Than zerschellt das innere Gefäss durch Anschlagen an die Wand des äusseren Glasrohres und bringt dadurch nothwendig die Gase in Bewegung. Da nun überdies die Salzsäure am oberen Ende des Rohres auftritt, dieselbe aber viel schwerer als Ammoniak ist, so spricht auch dieser Umstand zu Gunsten Than's, nicht gegen ihn, wie Deville annimmt.

Ueber das Verhalten des Salmiaks und der Salzsäure zum Quecksilber.

Von *L. Pebal* und *H. Sainte Claire Deville.*

(Bulletin de la société chim. de Paris, 1865. S. 18).

Die Verf. suchten die Menge des durch Erhitzen auf 360° innerhalb seines Dampfes zersetzten Salmiaks zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurden einige Gramme Quecksilber in einen Dampfdichtekolben gebracht, dessen ausgezogene Spitze unter Wasser tauchte und daher gestattete die sich etwa entwickelnden Gase aufzufangen. Der Kolben wurde 2 Stunden lang den Dämpfen des siedenden Quecksilbers ausgesetzt, doch entwickelte sich dabei nicht nur kein Gas, sondern es trat sogar eine geringe Absorption ein, wahrscheinlich bedingt durch einen kleinen Rückhalt an Luft. Dem entsprechend wurde bei Untersuchung des Kolbeninhaltes eine kleine Menge Chlorquecksilber gefunden.

Die Verf. wiederholten den Versuch in der Weise, dass ein horizontaler Glascylinder, an welchem zwei vertikale Röhren gelöthet waren, in einem Quecksilberdampfbade erhitzt wurde. In den Cylinder wurde Quecksilber gegeben und durch die Röhren ein Strom trockner und reiner Salzsäure geleitet. Nach zweistün-

digem Erhitzen konnte keine Spur Wasserstoff aufgefangen werden und die gebildete Menge Chlorquecksilber war noch geringer als im ersten Versuche, offenbar durch den besseren Abschluss von Luft, wie früher. Auf die oben gestellte Frage geben daher die angestellten Versuche keine Antwort, sie beweisen nur, dass bei 360° die Salzsäure auf Quecksilber keine Wirkung ausübt.

Ueber die Atomtheorie und die Theorie der Atomicität.

Von *A. Kekulé.*

(Comptes rendus. T. 60, 174).

Das chemische Atom und Molekül müssen strenge vom physikalischen Molekül unterschieden werden. Das relative Gewicht der Ersteren ist durch chemische Betrachtungen aus der Zusammensetzung und den Umsetzungen derselben abzuleiten. Vielleicht stimmen diese chemischen Einheiten mit den Gewichtsmengen der Körper überein, die sich bei gewissen physikalischen Erscheinungen als ein Ganzes verhalten. Nichts beweist übrigens die Nothwendigkeit einer solchen Uebereinstimmung und diese Uebereinstimmung kann daher auch nicht als von vorn herein feststehend angenommen werden. Daraus folgt aber, dass man das Molekulargewicht nicht unmittelbar aus der Dampfdichte oder der specifischen Wärme ableiten darf, wie es einige Chemiker thun, denn, wie man leicht sieht, sind auch hier chemische Gründe zuletzt massgebend.

Die specifische Wärme besteht aus 2 Theilen. Ein Theil erhöht die lebendige Kraft der Bewegung der Moleküle und bewirkt die physikalischen Erscheinungen (Wärme, Tension, Ausdehnung u. s. w.). Der andere vollbringt eine Arbeit im Innern der Moleküle, er erhöht die lebendige Kraft der atomistischen Bewegungen im Innern der atomistischen Gruppe (der Moleküle). Dieser Theil der spec. Wärme entgeht der physikalischen Beobachtung, er vergrössert die wahre chemische Bewegung und bewirkt innerhalb gewisser Grenzen die chemischen Wirkungen.

Aus einigen allgemeinen Betrachtungen folgt, dass bei den

Gasen derjenige Theil der spec. Wärme, welcher blos zur Beschläunigung der molekularen Bewegung verbraucht wird, unabhängig ist von der Natur und dem Gewichte der Moleküle und daher für Gasmoleküle derselbe ist. Ebenso kann man annehmen bis das Gegentheil bewiesen ist, dass der andre Theil, welcher zur Beschleunigung der atomistischen Bewegungen verwandt wird, unabhängig ist von den Atomgewichten und *derselbe* ist für alle Atome. Dieser Theil ist daher der Anzahl der das Molekül zusammensetzenden Atome direct proportional und die Molekularwärme der Gase wird dann ausgedrückt durch die Formel $M + n.A$, wo n die Anzahl der Atome, M die Menge der vom Molekül absorbirten lebendigen Kraft und A die von jedem Atom absorbirte Wärmemenge bedeutet. M ist die bekannte Constante = 0,41 und A ergiebt sich aus den Versuchen zu ungefähr = 0,5.

Obige Gleichung drückt die Molekularwärme bei constantem Druck aus (spec. Wärme bei gleichem Volumen). Die spec. Wärme bei constantem Volumen ergiebt sich dann = $n.A$. Dieses ist der Form nach das schon früher von Clausius und Buff aufgestellte Gesetz.

Dieselbe Betrachtungsweise und also auch dieselben Formeln wird man für Flüssigkeiten und feste Körper anwenden können, nur ist in diesen Fällen der Werth des Coefficienten M völlig unbekannt. Aus der spec. Wärme der freien Elemente lässt sich kein sicherer Schluss ziehen, wenn man aber erwägt, dass die Mehrzahl der festen Körper solche Molekularwärmen besitzt, dass diese Wärme bei der Division durch die Anzahl der im Molekül enthaltenen Atome stets dieselbe Zahl liefern, so darf man wohl annehmen, dass bei den festen Körpern M nahezu = O ist oder was dasselbe ist, dass hier der Theil der Wärme, welcher zur Vergrösserung der lebendigen Kraft der Molekularbewegungen verbraucht wird, sehr klein (nicht unendlich klein) ist, im Verhältnisse zu demjenigen Theile, der die lebendige Kraft der Atombewegungen erhöht.

Wendet man Obiges auf die Elemente an, so verwandelt sich die empirische Regel von Dulong und Petit in ein nahezu richtiges Gesetz. Auch sieht man, dass sich aus den spec. Wärmen nicht die Molekulargewichte ableiten lassen; dass die spec.

Wärmen nicht die im Moleküle enthaltenen Atome anzeigen und nicht einmal beweisen, dass das Molekül der verschiedenen Elemente aus einer gleichen Anzahl von Atomen gebildet sei. Nichts wiederspricht der Annahme, dass es Moleküle aus einem einzigen Atome gebildet, geben kann (z. B. Cd, Hg . . .). Ueberlegt man aber, was spec. Wärme ist, so wird man zugeben, dass auch diese Körper, im festen Zustande wenigstens, mehrere Atome im Molekül enthalten.

Nur beim Uebergang in den gasförmigen Zustand trennen sich also die Atome dieser Körper und verhalten sich wie Moleküle und von diesem Gesichtspunkte aus, erscheint es von grossem Interesse, die spec. Wärme dieser Elemente im Gaszustande zu bestimmen. Sind die oben entwickelten Ansichten richtig, so wird die spec. Wärme dieser Gase nahezu = 0,41 sein müssen, d. h. die spec. Wärme derselben bei unverändertem Volumen ist = 0.

Für den Kohlenstoff wäre dann noch die Annahme zu machen, dass das Molekül desselben Gruppen enthalte, gebildet aus 3 chemischen Atomen, die so innig verbunden sind, dass die ganze Gruppe sich gegen Wärme, wie ein physikalisches Atom verhält [1].

Umwandlung der Anthranilsäure in Benzoësäure [2].

Von *Peter Griess.*

Kürzlich veröffentlichte Versuche von Reichenbach und Beilstein [3]) beweisen beinahe mit Bestimmtheit, dass die s. g. Salylsäure, — sowohl die aus Chlorsalylsäure als die aus Diazo-Amidobenzoesäure [4]) dargestellte — nichts anders ist, als gewöhn-

1) Vergl. Würtz, Leçons de philos. chim, 48.

2) C = 12; O = 16.

3) Ann. d. Ch. u. Ph. 132, 137 u. 309.

4) Reichenbach und Beilstein haben in der citirten Abhandlung diese Säure stets als Azo-Amidobenzoesäure aufgeführt. Ganz gewiss ist dieses irrthümlich geschehen, weil ich ausserdem nicht einsehe, weshalb man die schon so verwickelte Nomenklatur der Azoverbindungen, durch Einführung solcher neuer Namen ohne irgend einen Vorzug, wie auch die von Limpricht in seinem Lehrbuche der org. Chemie gebrauchten sind — noch mehr verwirren soll.

liche Benzoesäure, deren wahre physikalische Eigenschaften durch eine Spur fremdartiger, durch die Analyse kaum nachweisbarer Beimengungen, in so auffallender Weise maskirt sind. Reichenbach und Beilstein halten überhaupt die Existenz einer isomeren Benzoesäure für sehr unwahrscheinlich. Nachstehende Thatsache ist eine weitere Stütze für diese Ansicht.

Wie ich früher[1]) gezeigt habe, lässt sich aus der Anthranilsäure durch Einwirkung der salpetrigen Säure eine Verbindung von der Formel: $\left.\begin{matrix} C_7H_4N_2O \\ C_7H_4N_2O \end{matrix}\right\} NHO_3$ (Diazosalyl-Salpetersäure) darstellen. Wird diese in Alkohol gelöst und die Lösung kurze Zeit im Kochen erhalten, so tritt eine Zersetzung nach folgender Gleichung ein:

$$C_{14}H_8N_2O_4,NHO_3 + 2C_2H_6O = C_7H_4O_2 + 2C_2H_4O + NHO_3 + N_4$$

die so erhaltene Säure $C_7H_4O_2$ ist nach genügender Reinigung ebenfalls mit gewöhnlicher Benzoesäure identisch.

Ich will hier gelegentlich noch anführen, dass man in allen Fällen, wo es sich um die Darstellung der Normalsäuren aus den entsprechenden Amidosäuren handelt, zweckmässig vorher eine Diazoverbindung darstellt und diese dann durch Kochen mit Alkohol zersetzt. Die Reaction verläuft auf diese Weise sehr glatt und einfach und namentlich kann auch die Bildung von Nitrosäure ganz vermieden werden. z. B.

$$\underbrace{C_7H_4N_2O_2,SH_2O_4}_{\text{Schwefelsäure-Diazobenzoesäure}} + \underbrace{C_2H_6O}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_7H_6O_2}_{\text{Benzoesäure}} + \underbrace{C_2H_4O}_{\text{Aldehyd.}} + N_2 + SH_2O_4$$

1) Ann. d. Ch. u. Ph. 117, 39.

Ueber das ammoniakalische Kupfercyanür.

Von *H. Schiff* und *E. Bechi.*

(Comptes rendus. 60, 33).

Lallemand beschrieb vor einiger Zeit[1]) ein violettes Salz $NH_4Cy,2CuCy$, welches sich mit der Zeit aus einem Kupferbade abgesetzt hatte, das durch Auflösen von Kupfercyanür in Cyankalium bereitet worden war. Das reine Salz soll nach Lallemand meist seine violette Färbung nur einem Gehalte an Kupfereisencyanür verdanken, welches durch Salpetersäure davon abgeschieden werden kann.

Wir hatten Gelegenheit dieses violette Salz von einem gleichen Ursprunge zu untersuchen, kamen dabei aber zu abweichenden Resultaten. Die Färbung des Salzes kann nicht von Kupfereisencyanür herrühren, weil Letzteres in Salpetersäure unlöslich ist. Die saure Lösung enthält Ammoniak und Kupfer, giebt aber nicht die geringste Reaktion mit Eisensalzen. Der weisse Rückstand ist reines Kupfercyanür. Das violette Salz krystallisirt unverändert aus einer heissen ammoniakalischen Lösung, während Kupfereisencyanür hierbei doch zersetzt werden müsste. Endlich ist auch die Farbe des Salzes total verschieden von der des Kupfereisencyanürs.

Zur künstlichen Darstellung des violetten Salzes wurde das Verhalten des Kupfercyanürs gegen Ammoniak untersucht. Trocknes Kupfercyanür absorbirt unter Erhitzung trocknes Ammoniak. Man erhält ein weisses Pulver von *Cuprosoniumcyanür* $NCuH_3Cy$.

Dieses in Wasser unlösliche Salz giebt mit erwärmten und luftfreiem Ammoniak eine farblose Lösung, aus welcher sich lange, weisse Nadeln des ammoniakalischen Cyanürs absetzen. Man erhält dasselbe Salz durch Kochen des Kupfercyanürs mit Ammoniak bei Luftabschluss. Trocken ist das Salz luftbeständig mit Wasser oder Ammoniak befeuchtet, färbt es sich aber bald violett.

Kocht man Kupfercyanür mit Ammoniak bei Luftzutritt, so wird Sauerstoff absorbirt. So wie die blaue Flüssigkeit sich mit Krystallen bedeckt, lässt man sie erkalten. Sehr bald scheiden

---

1) Comptes rendus 58, 750., diese Zeitschrift 1864, 306.

sich glänzende, schön violette, dem Chromchlorid ähnelnde Blättchen aus. Diese können ohne Zersetzung gewaschen und an der Luft getrocknet werden. Die Krystalle bestehen aus Cuprosoniumcyanür, verunreinigt durch eine geringe Menge *Cupriconiumcyanür* $N_2CuH_6Cy_2$.

Mit Kali zersetzt liefert das Salz gelbes Kupferoxydul, nur sehr schwach durch Kupferoxyd geschwärtzt. Bei verschiedenen Darstellungen wurden Salze von hellerer und dunklerer Farbe erhalten, deren Zusammensetzung zwischen den Gränzen $N_2H_6CuCy_2, 20NH_3CuCy$ und $N_2H_6CuCy_2, 8NH_3CuCy$ schwankte. Ein dunkelviolettes Salz, das sich aus dem Kupferbad abgesetzt hatte, näherte sich dieser letzteren Gränze. Offenbar verdankt das Ammoniak seine Entstehung einer Zersetzung der Blausäure.

Wir glauben, dass alle diese violetten Salze Gemenge der beiden Cyanüre sind. Ein Doppelsalz derselben scheidet sich aber in schönen rechtwinkligen Prismen ab, beim Abkühlen der dunkelblauen Lösung, die man durch anhaltendes Kochen von Kupfercyanür mit Ammoniak bei Luftzutritt erhält. Die dunkelgrünen Krystalle reflektiren sehr stark das Licht und haben die Zusammensetzung $N_2H_6CuCy_2 . 4NH_3CuCy$.

Zu gleicher Zeit bildet sich meist ein blaues Salz, das nicht ohne Zersetzung getrocknet werden kann. Es verliert Ammoniak, wird undurchsichtig und der schmutzigblaue Rückstand entspricht nahezu der Formel $N_2H_6CuCy_2 . 2NH_3CuCy$. Beide Salze geben bei der Zersetzung mit Kali Kupferoxyd und -oxydul.

In demselben Kupferbad, welches das violette Salz geliefert hatte, bildete sich auch noch ein weisses, unlösliches Salz, in abgestumpften monoklinen Prismen von mehreren Millimetern Länge. Seine Zusammensetzung ergab sich zu $KaCy . 2CuCy + H_2\Theta$.

Vorläufige Mittheilung über Cytisin und Laburnin, zwei neue Pflanzenbasen in Cytisus Laburnum.

Von *Aug. Husemann* und *Wilh Marmé.*

Die unter dem Namen „Goldregen“ allgemein bekannte Zierpflanze Cytisus Laburnum L., welche wegen der zahlreichen und gefährlichen Vergiftungen, zu denen sie Veranlassung gegeben hat, schon länger im besonderen Grade das Interesse der Toxikologen erregte, ist zwar mehrfach Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, aber ohne dass es bisher gelungen wäre, daraus einen Körper zu isoliren, auf den man die giftigen Eigenschaften hätte zurückführen können.

Nach unseren Versuchen enthalten nun die *reifen* Samen von Cytisus Laburnum ein äusserst giftiges, stark basisches Alkaloid. Wir wollen dasselbe *Cytisin* nennen, da wir es auch in den reifen Samen von drei anderen Species der Gattung Cytisus antrafen und der früher von Chevallier und Lassaigne mit diesem Namen bezeichnete Stoff im Grunde nicht viel mehr als ein Extract im pharmaceutischen Sinne ist.

Zur Darstellung des Cytisins wurde der wässrige, zuvor durch Ausfällen mit Bleiessig gereinigte und dann durch Eindampfen stark concentrirte Auszug mit Gerbsäure gefällt, der Niederschlag durch Eintrocknen mit Bleioxyd zersetzt und aus der trocknen Masse die freie Base durch Weingeist ausgezogen. Diese wurde zum Zweck weiterer Reinigung in das vorzüglich gut krystallisirende salpetersaure Salz verwandelt, welches wir dann in wässriger Lösung mit überschüssigem Bleioxyd zur Trockne brachten, um aus dem Rückstande durch Auskochen mit absolutem Weingeist nun völlig reines Cytisin zu gewinnen.

Das Cytisin hinterbleibt beim Verdunsten der weingeistigen Lösung als farblose, strahlig krystallinische Masse. Es reagirt ungemein stark alkalisch und neutralisirt die stärksten Säuren. Es lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen zwischen Uhrgläschen un zersetzt sublimiren. An der Luft zerfliesst es in kurzer Zeit.

Von den einfachen Salzen krystalllisirt das salpetersaure Salz

am besten. Das salzsaure Salz bildet mit Platinchlorid und Goldchlorid gut krystallisirende Doppelsalze.

In den *unreifen* Samen und Schoten von Cytisus Laburnum findet sich ein zweiter, ebenfalls stark giftiger Körper von schwach basischen Eigenschaften. Wir nennen ihn *Laburnin*. Er konnte aus dem wässrigen, mit Bleiessig gereinigten Auszuge durch phosphormolybdänsaures Natron gefällt und aus dem flockigen Niederschlage durch Eintrocknen mit Kreide und Auskochen der trocknen Masse mit Weingeist gewonnen werden. Zur Reindarstellung führten wir ihn zunächst in das gut krystallisirende Platindoppelsalz über, zersetzten dies in salzsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff, brachten das Filtrat von Schwefelplatin mit überschüssigem kohlensauren Baryt zur Trockne und erschöpften den Rückstand mit kochendem starken Weingeist. —

Beim Verdunsten der weingeistigen Lösung setzen sich grosse harte Krystalldrusen ab, die aus äusserst scharf ausgebildeten dicken klinorhombischen Prismen bestehen. Sie lösen sich sehr leicht in Wasser, schwieriger in absolutem Weingeist, wenig oder gar nicht in Aether. Sie enthalten Krystallwasser, das bei 100° völlig entweicht. Sie verändern Lackmus nicht und entwickeln schon in der Kälte mit Kali Ammoniak. Verbindungen mit einfachen Säuren vermochten wir bisjetzt nicht darzustellen, aber sehr leicht wurde ausser dem Platindoppelsalz auch das Golddoppelsalz in schönen langen Nadeln erhalten.

Das Laburnin kann kaum zu den Pflanzenbasen gezählt werden. Es scheint in chemischer Beziehung dem Asparagin nahe zu stehen.

Ausführlichere Mittheilungen über das Cytisin und das Laburnin behalten wir uns vor.

Göttingen im Februar 1865.

Ueber einige Reactionen des Monochloräthers [1]).

Von *A. Bauer.*

(Sitzungsb. d. k. k. Akad. d. W. in Wien 1. Dec. 1864. Band 50, 1).

Vor längerer Zeit [2]) haben Adolph Lieben und der Verf. gezeigt, dass es möglich ist, durch die Einwirkung der Zinkverbindungen der Alkoholradicale auf den Monochloräther:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4.Cl \\ C_2H_4.Cl \end{matrix}\right\} O$$

die zwei Atome Chlor dieser Verbindung durch Alkoholradicale zu ersetzen.

Der Verf. hat nun unternommen, Versuche darüber anzustellen, ob es nicht möglich ist, die zwei Atome Chlor des Monochloräthers durch sauerstoffhaltige Radicale oder durch Sauerstoff selbst zu ersetzen.

Zur Darstellung grösserer Mengen von Monochloräther erwies sich folgende Vorschrift als zweckmässig: 1 Pfund reiner wasserfreier Aethyläther wird in eine Woulf'sche Flasche gethan und während diese mit kaltem Wasser gut gekühlt wird, langsam so viel Chlor durchgeleitet, als etwa der halben berechneten Menge entspricht. Die Flüssigkeit wird hierauf in einer Retorte im Wasserbade so lange destillirt als etwas übergeht. Der Rückstand, der gewöhnlich schwarz aussieht, wird aufbewahrt, das Destillat jedoch wieder wie oben mit Chlor behandelt, dann wieder im Wasserbade erhitzt und der Rückstand mit dem früheren vereinigt u. s. w. Schliesslich werden die, bei der Destillation erhaltenen und vereinigten Rückstände im Oelbade destillirt und das von 135—150° C. Destillirende, nochmals rectificirt. Verfährt man genau nach dieser Vorschrift, so werden, wie ich mich überzeugte, nahezu gar keine über 150° C. siedene Produkte erhalten.

1. *Zink, Zinknatrium und Monochloräther.* Zinknatrium sowohl wie gewöhnliches granulirtes Zink wirken nach kurzer Zeit äusserst lebhaft auf Monochloräther ein.

Hierbei werden nur wenige flüchtige Körper gebildet, da die

1) C = 12, O = 16.

2) Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissensch. 45, 549.

Hauptmenge des Monochloräthers neben Essigäther und Chloräthyl (?) in eine schwarze, kohlige und harzartige Masse verwandelt wird.

Das Zinknatrium wirkt auf Monochloräther noch heftiger ein als reines Zink.

Essigsaures Natron und Monochloräther. Das essigsaure Natron wirkt sowohl in trockenem Zustande als auch in alkoholischer Lösung unter starker Erwärmung und in letzterem Falle unter sofortiger Abscheidung von Kochsalz auf Monochloräther ein. Es wurden 110 Grm. (1 Aeq.) essigsaures Natron in Alkohol gelöst und zu dieser Lösung in kleinen Mengen und unter beständigem Schwenken und Abkühlen des Ballons 150 Grm. (1 Aeq.) reiner Monochloräther gegossen, hierauf die ganze Masse in einem Apparate, welcher das Condensiren und Zurückfliessen der Dämpfe gestattet, 40 Stunden im Wasserbade erhitzt. Dann wurde der Inhalt des Ballons abdestillirt, das Destillat mit Wasser versetzt und die abgeschiedene Flüssigkeit mittelst eines Scheidetrichters getrennt und der Destillation unterworfen.

Es ging anfangs unter 100° C. eine nicht unbeträchtliche Menge *Essigäther* über, dann die Hauptmenge bei 150°—160° C. Ueber 160° C. zersetzte sich die Masse lebhaft und schied unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen ziemlich viel Kohle ab.

Der bei 150° — 160° C. überdestillirte Theil der Flüssigkeit wurde nun mit verdünnter wässeriger Kalilösung in einem zugeschmolzenen Glasrohre mehrere Stunden erhitzt, hierauf wieder von der wässerigen Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und destillirt.

Der Siedepunkt war nahezu constant bei 155° C. und nachdem die Flüssigkeit dreimal fractionirt war, wurde sie der Analyse unterworfen und führte zur Zusammensetzung:

$$\left.\begin{array}{l} C_2H_4.C_2H_5O \\ C_2H_4.\ Cl \end{array}\right\} O$$

Die Dampfdichtebestimmung ergab: 5.366, berechnet 5,29.

Diese Verbindung ist demnach die von Lieben[1]) kürzlich aus Monochloräther durch Einwirkung von Natriumalkoholat oder

1) Lieben. Comptes rendues de l'acad. d. sciences. Août 1864.

alkoholischer Kalilösung erhaltenen Verbindung, nur ist es schwierig, durch diese Reactionen[1]) diese Verbindung rein darzustellen.

Die vorliegende Zersetzung aber liefert die neue Verbindung vollkommen rein, als eine angenehm riechende und bei 155° C. siedende Flüssigkeit. Nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} Na \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} O$$
$$= \left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4.C_2H_5O \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + NaCl.$$

Wie aus dieser Gleichung hervorgeht, so spielt das essigsaure Natron bei diesem Vorgange nur eine vermittelnde Rolle:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O = HCl + \left.\begin{matrix} C_2H_4 \quad Cl \\ C_2H_4.C_2H_5O \end{matrix}\right\} O,$$

so bedarf es, wenn 1 Aeq. Monochloräther mit 1 Aeq. Alkohol gemischt werden, nur eines Körpers, welcher diesem Gemenge 1 Aeq. Salzsäure zu entziehen vermag, um die neue Substanz entstehen zu machen.

Der Essigäther, welcher, wie oben gesagt, ebenfalls bei dieser Zersetzung gebildet wird, kann sowohl durch Einwirkung frei gewordener Essigsäure auf den Alkohol entstehen, kann aber auch einem durch folgende Gleichung veranschaulichten Hergang seine Entstehung verdanken:

$$2\left[\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right\} O\right] + \left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O$$
$$= 2\left[\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O\right] + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\} O + 2KCl.$$

3. *Silberoxyd und Monochloräther.* Monochloräther in kleinen Mengen sehr vorsichtig zu einem Molecül Silberoxyd hinzugegeben und die Mischung in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden

1) Der Verf. hat ebenfalls schon vor mehreren Monaten diese Zersetzung beobachtet, theilt aber die erhaltenen Resultate hier nicht mit, da Lieben seine Untersuchungen über diesen Gegenstand bereits veröffentlicht hat u. seine Beobachtungen mit denen des Verf. im Einklange sind.

Er erwähnt, dass er bereits mehrere Versuche gemacht habe, um aus dem Körper $\left.\begin{matrix} C_2H_4.C_2H_5O \\ C_2H_4 \quad Cl \end{matrix}\right\} O$ durch Zinkäthyl den Körper $\left.\begin{matrix} C_2H_4.C_2H_5O \\ C_2H_4 \, C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ darzustellen, ohne dass es bisher gelungen wäre, diese letzte Verbindung so rein zu erhalten, um die Analyse derselben zu veröffentlichen und ihre Eigenschaften studiren zu können.

auf 100° C. erhitzt, und nach dem Aufbrechen der Röhre der Destillation unterworfen, gab durch fractionirte Destillation eine bei 158° C. siedende, saure und 32.7 Pct. Chlor enthaltende Flüssigkeit und Ag_2O und AgCl blieb zurück, doch konnte aus den Resultaten der Analysen kein Schluss auf die Zusammensetzung der Flüssigkeit gezogen werden.

Der Versuch wurde mit Monochloräther wiederholt, welcher mit seinem gleichen Volum Aether verdünnt war.

Zu 100 Grm. Monochloräther wurden vorsichtig in kleinen Mengen die einem Atom Chlor entsprechende Menge von Silberoxyd gesetzt, dann in einem mit einer Kühlschlange versehenen Kolben mehrere Stunden im Wasserbade auf 100° C. erhitzt und dann im Oelbade die Flüssigkeit von dem gebildeten Chlorsilber abdestillirt.

Das erhaltene Destillat reagirte stark sauer und es ging die Hauptmenge desselben bei 150°—160° C. über. Dieser Theil wurde nochmals mit etwas Silberoxyd versetzt und in einer zugeschmolzenen Röhre mehrere Stunden auf 100° C. erhitzt. Bei dieser zweiten Reaction wurde eine geringe Menge eines sehr flüchtigen Körpers gebildet, die Hauptmenge der erhaltenen Flüssigkeit destillirte aber nun bei 154°—155° C. über.

Nach dreimaliger Fractionirung dieses Productes wurde die Analyse und Dampfdichtebestimmung desselben vorgenommen und die Resultate dieser Bestimmungen so wie die sonstigen Eigenschaften der Verbindung gestatten den Schluss, dass dieselbe mit dem oben (S. 164) beschriebenen durch die Einwirkung des Alkohols auf Monochloräther entstandenen Substitutionsproducte des Aethers identisch ist und dass ihr somit folgende Formel:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4.C_2H_5O \\ C_2H_4 \quad Cl \end{matrix}\right\} O$$

zukommt, ihre Dampfdichte wurde gefunden zu 5,515 ber: 5,29.

Es ist übrigens unzweifelhaft, dass diese Verbindung nicht das einzige Product ist, welches bei der Einwirkung von Silberoxyd auf Monochloräther erhalten wird. Die Reaction, welcher dieselbe ihre Entstehung bei der Einwirkung von Silberoxyd auf eine ätherische Lösung von Monochloräther verdankt, wird durch folgende Gleichung versinnlicht:

$$2\left[\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\right\}O\Big]+\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O+Ag_2O=2\left[\begin{matrix}C_2H_4.C_2H_5O\\C_2H_4\quad Cl\end{matrix}\right\}O\Big]+2AgCl.$$

Bei der Einwirkung von trockenem Silberoxyd auf reinen Monochloräther *scheint* übrigens nach allen Beobachtungen auch dieselbe Verbindung zu entstehen, jedoch bin ich nicht in der Lage, eine Gleichung für diese, wie es scheint ziemlich complicirte Reaction aufzustellen.

Essigsaures Silberoxyd und Monochloräther. Wenn diese Verbindungen zusammengebracht werden, so tritt sehr lebhafte Reaction unter starker Erwärmung ein. Um diese Reaction zu studiren, wurden 75 Grm. von reinem, bei 140°—150° C. im Oelbade getrocknetem, essigsaurem Silberoxyd mit der, einem Aequivalente entsprechenden Menge, d. i. 65 Grm. Monochloräther übergossen und in einem mit Kühlschlange versehenen Kolben 10 Stunden im Wasserbade auf 100° C. erhitzt und dann im Oelbade abdestillirt. Man erhielt etwa 70 Grm. eines stark sauer riechenden und reagirenden Destillates, welches von 70° — 200° C. und zuletzt unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes neben Chlorsilber, destillirte.

Das Destillat wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Anfangs destillirte *Essigäther*, dann erhob sich das Thermometer ziemlich rasch und es wurde ein bei 170°—180° C. übergehendes Destillat aufgefangen, dessen Analyse zur Formel $\begin{matrix}C_2H_4.C_2H_3O.O\\C_2H_4\quad Cl\end{matrix}\Big\}O$ führte.

Es ist demnach diese Verbindung als Aether zu betrachten, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Chlor, ein anderes Atom Wasserstoff durch das Radical $C_2H_3O.O$, das *Oxacetyl*, vertreten ist. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wurde noch durch eine Dampfdichtebestimmung geprüft, zu welcher Substanz einer neuen Bereitung verwendet und (wie oben) durch Trocknen über Chlorcalcium gereinigt wurde.

Sie ergab: 5.829. Berechnet 5.76.

Die Entstehung dieser Verbindung bei der Einwirkung von essigsaurem Silberoxyd auf Monochloräther kann leicht durch folgende Gleichung versinnlicht werden:

$$\begin{matrix}C_2H_4Cl\\C_2H_4Cl\end{matrix}\Big\}O+\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\Big\}O=AgCl+\begin{matrix}C_2H_4.C_2H_3O.O\\C_2H_4\quad Cl\end{matrix}\Big\}O$$

Die Oxacetyl - Verbindung zersetzt sich durch Hitze, KHO und H_2O vielleicht nach, wie es scheint, Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4.C_2H_3O.O \\ C_2H_4 \quad Cl \end{matrix}\right\} O + 2\left[\left.\begin{matrix} K \\ H \end{matrix}\right\} O\right] = \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right\} O + KCl + H_2O.$$

Ameisensaures Bleioxyd und Monochloräther. 70 Grm. trockenes ameisensaures Bleioxyd wurden mit 50 Grm. Monochloräther übergossen und in einem mit Kühlschlange versehenen Ballon längere Zeit im Wasserbade auf 100° C. erhitzt. Die beiden Körper reagiren ziemlich schwach auf einander, aber dennoch wurde während dem Erhitzen Bräunung der Masse und Entwickelung von Salzsäuredämpfen wahrgenommen.

Bei der Destillation im Oelbade wurde die sehr starke saure Flüssigkeit stark zersetzt. Die grösste Menge derselben destillirte bei 60°—70° C., dann aber erhob sich das Thermometer langsam aber gleichmässig bis gegen 200° C. Der Rückstand verkohlte unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen.

Die bei 60°-- 70° C. erwies sich als reiner *Ameisensäureäthyläther*. Die hohen, von 100°—180° C. siedenden Producte wurden mit Wasser gewaschen, an welches sehr viel Säure abgegeben wurde und der unlöslich gebliebene Theil mit Chlorcalcium getrocknet und desstillirt. Diese Flüssigkeit wurde so wie die der bei 180° bis gegen 200° C. siedende Theil des Destillates der Analyse unterworfen die Zahlen ergab, welche mit den für die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4.CHO.O \\ C_2H_5 \quad Cl \end{matrix}\right\} O$$

berechneten sehr nahe übereinstimmen.

$$\left.\begin{matrix} C_2H_4Cl \\ C_2H_4Cl \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} CHO \\ Pb \end{matrix}\right\} O = PbCl + \left.\begin{matrix} C_2H_4.CHO_2 \\ C_2H_4. \quad Cl \end{matrix}\right\} O.$$

Nach meinen bisherigen Untersuchungen kann ich mich nicht mit Bestimmtheit, weder über den Vorgang bei Bildung des *ameisensauren Äthyläthers* bei dieser Reaction, noch über die Entstehung des *Essigäthers* bei der früher besprochenen Reaction, aussprechen. Bei diesen Processen, welche den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden werden, dürften die beiden Atome Chlor des Monochloräthers austreten und Säureanhydride neben Säureäthern entstehen.

Der Verf. gedenkt den Monochloräther noch weiter zu un-

.ersuchen, und schliesst indem er Herrn J. Weinzierl für seine Unterstützung dankt.

Ueber das gechlorte Chlorbenzol.

Von *H. Limpricht.*

Bei der Einwirkung des Phosphorchlorids auf Chlorbenzoyl entstehen vorzüglich zwei Verbindungen, Phosphoroxydchlorid, und $C_7H_5Cl_3$, wie schon Schischkoff und Rosing in einer 1858 veröffentlichten Notiz mittheilten; ausser diesen bildet sich aber in nicht unbedeutender Menge $C_7H_4Cl_4$ und wahrscheinlich noch ein Product, in welchem 5 At. Chlor enthalten sind. Man erhält diese Verbindungen sehr leicht, wenn gleiche Mol. Chlorbenzoyl und Phosphorchlorid in zugeschmolzenen Röhren auf 180⁰ erhitzt und die Producte durch fractionirte Destillation getrennt werden. Die Verbindung $C_7H_5Cl_3$ siedet ohne sich zu zersetzen bei 216⁰—218⁰, die Verbindung $C_7H_4Cl_4$ ebenso bei etwa 250⁰, die an Chlor noch reichere Verbindung dagegen unter theilweiser Zersetzung bei etwa 300⁰.

Die Verbindung $C_7H_5Cl_3$ ist ein wasserhelles Liquidum, das eigenthümlich an Chlorbenzoyl erinnernd riecht, bei 13⁰ das spec. Gew. 1,61 besitzt, in Weingeist, Aether und Benzol leicht, in Wasser nicht löslich ist. Von Wasser und Alkalien wird es bei 100⁰ sehr langsam, über 100⁰ in kurzer Zeit in Salzsäure und Benzoesäure zerlegt. — Dieselbe Verbindung wird bei Behandlung des Chlorbenzols mit Chlor erhalten, der Siedep. liegt ebenfalls bei 216—218⁰, nicht, wie Cahours angiebt, bei 235⁰—238⁰. — Ich nenne diese Verbindung gechlortes Chlorbenzol zum Unterschiede von dem aus Toluol bei Einwirkung des Chlors entstehenden isomerischen Trichlortoluol, welches andre Eigenschaften besitzt.

Die Verbindung $C_7H_4Cl_4$ ist ein vollkommen farbloses, schwach riechendes Liquidum, von 1,75 spec. Gew. bei 13⁰, welches auch nach längerer Zeit nicht krystallisirt. Es löst sich in Weingeist, Aether und Benzol, nicht in Wasser und wird von letzterem und Alkalien über 100⁰ in Chlorbenzoesäure und Salzsäure zerlegt.

Das *gechlorte Chlorbenzol*, $C_7H_5Cl_3$, zeigt das folgende Verhalten beim Behandeln mit verschiedenen Reagentien:

Ueber *Natrium* lässt es sich unverändert destilliren.

Zinknatrium wirkt bei gelindem Erwärmen heftig ein unter Bildung eines braunen harzigen Productes.

Weingeistiges Kaliumsulfhydrat erzeugt ein schön rothes, ölförmiges Product, das nicht von Wasser, sondern erst auf Zusatz von Salzsäure gefällt wird und mit Quecksilberoxyd eine krystallisirende Verbindung bildet.

In *trocknem Ammoniakgas* kann es unverändert destillirt werden, ätherische Ammoniaklösung ist noch bei 140° ohne Einwirkung, wässriges Ammoniak zerlegt es dagegen bei 130° in Benzonitril und Salzsäure.

Mit *Anilin* erfolgt bei gelindem Erwärmen eine energische Reaction, deren Producte salzs. Anilin und ein Salz $\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ C_7H_5\\ H\end{matrix}\right\} N_2,HCl$ sind. Letzteres krystallisirt aus heissem Weingeist in kleinen farblosen Nadeln und die mit Natronlauge daraus abgeschiedene Base besteht aus kleinen, bei 142° schmelzenden, in Weingeist schwer, in Aether leicht löslichen Prismen.

Feuchtes Silberoxyd bewirkt Zerlegung in Chlorsilber, Benzoesäure und Wasser.

Trocknes Silberoxyd bildet Chlorsilber und Benzoesäureanhydrid.

Absoluter Alkohol erzeugt bei 130°—140° Chloräthyl, Benzoesäure und Wasser.

Mit *Natriumalkoholat* entstehen Chlornatrium und ein bei 220°—225° siedender Aether von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_7H_5\\ (C_2H_5)_3\end{matrix}\right\} O_3$.

Die *Silbersalze* bewirken nur zum Theil die Zerlegung des gechlorten Chlorbenzols, sei es bei gewöhnlicher Temperatur od. bei 100°. Die Zersetzung ist, auch wenn sie eintritt, nie vollkommen, so dass es mir nicht gelungen ist den entstehenden organischen Verbindungen die letzten Procente Chlor zu entziehen.

Von *Cyansilber* wird auch bei anhaltendem Erhitzen auf 100° nur eine sehr geringe Menge in Chlorsilber verwandelt.

Salpetersaures Silber mit Aether übergossen bildet unter energischer Reaction Benzoesäure unter Auftreten rother Dämpfe.

Schwefelsaures Silber wird bei 100° nur unvollständig zersetzt.

Essigsaures Silber mit $C_7H_5Cl_3$ und Aether zusammengebracht verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit in Chlorsilber und vielleicht entsteht eine Verbindung $\left.\begin{matrix}C_7H_5\\(C_2H_3O)_3\end{matrix}\right\}O_3$, die aber sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Essigsäureanhydrid und $\left.\begin{matrix}C_7H_5\\(C_2H_3O)\end{matrix}\right\}O_2$ zerfällt, letztere Verbindung ist isomerisch mit Benzol-Acetylanhydrid, $\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$, zerfällt auch wie dieses bei der Destillation in Essigsäureanhydrid und Benzoesäureanhydrid, unterscheidet sich aber von ihm dadurch, dass sie in kleinen, bei etwa 70° schmelzenden Krystallen erhalten werden kann.

Greifswald. Ende Februar 1865.

Ueber einige Umwandlungen der künstlich dargestellten Capronsäure.

Von *A. Rossi.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 133, 176 aus Il nuovo Cim. 18, 39).

Die Verschiedenheit der aus dem Cyanbenzyl und Cyancymyl mit Aetzkali dargestellten Säuren von den wahren Homologen der Benzoësäure veranlasste den Verf. zu untersuchen, ob die aus den Cyanüren der Aethylreihe erhaltenen Säuren dieselbe Eigenthümlichkeit zeigen. Zur Entscheidung dieser Frage wurde die aus dem Cyanamyl dargestellte Capronsäure untersucht.

Reiner Amylalkohol wurde durch wiederholte Destillation mit conc. Salzsäure in Chloramyl übergeführt. Dieses siedete bei 98°. Durch Erhitzen der alkoholischen Lösung desselben mit reinem Cyankalium in zugeschmolzenen Gefässen im Wasserbade wurde es in Cyanamyl verwandelt, dieses nach dem Abdestilliren des meisten Alkohols mit Wasser abgeschieden und durch Destillation gereinigt. Es siedete bei 154°. Die aus Cyanamyl mit alkoholischer Kalilösung bereitete Capronsäure bildete nach wiederholter

Rectification eine klare Flüssigkeit von eigenthümlichem, schweissähnlichem Geruch und siedete (bei 746mm Druck) constant bei 195°.

Das Kalksalz dieser Säure wurde mit ameisensaurem Kalk gemischt rasch und in kleinen Portionen destillirt, wobei eine reichliche Menge einer ölartigen Substanz erhalten wurde, welche beim Schütteln mit einer warmen, conc. Lösung von saurem schwefligsauren Natron grösstentheils in eine Verbindung einging, die sich beim Erkalten krystallinisch ausschied. Aus schwachem Alkohol krystallisirt diese Verbindung in glänzenden, fettig anzufühlenden Blättchen, die in Alkohol wenig, in kaltem Wasser ziemlich und auch im siedenden ohne merkliche Zersetzung löslich sind. Auf Zusatz einer conc. Lösung von kohlensaurem Kali zu der heissen Lösung dieses Salzes schied sich der Capronylaldehyd $C_6H_{12}O$ ab, der nach gehöriger Reinigung eine klare, durchsichtige, durchdringend aber angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit ist, welche (bei 743mm Druck) bei 121° siedet, in Wasser sehr wenig in Alkohol, Aether und conc. Essigsäure aber in jedem Verhältniss löslich ist und alle Eigenschaften der wahren Aldehyde besitzt. Die aus diesem Aldehyde mit Silberoxyd dargestellte Capronsäure war identisch mit der direct aus dem Cyanamyl erhaltenen.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die Lösung des Capronylaldehyds in conc. Essigsäure ging er in Caproylalkohol $C_6H_{14}O_2$ über, welcher nachdem der Geruch des Aldehyds verschwunden war, mit Wasser abgeschieden, durch Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natron gereinigt, mit Kalihydrat digerirt und destillirt wurde. Er bildete eine klare, farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, dem des Amylalkohol ähnlichen, aber weniger unangenehmen Geruch und siedete ungefähr bei 150°. Der Verfasser hat sich durch die Darstellung und Untersuchung des caproylschwefelsauren Baryt's des Chlorcaproyls und des daraus mit alkoholischem Ammoniak erhaltenen salzsauren Caproylamin's überzeugt, dass dieser Alkohol identisch ist mit dem von Faget entdeckten und in neuerer Zeit von Pelouze und Cahours untersuchten Caproylalkohol.

Aus diesen Thatsachen folgt, dass die aus den Cyanüren der Aethylreihe gewonnenen Säuren mit denjenigen, die durch Oxyda-

tion der entsprechenden Alkohole entstehen, identisch sind und dass demnach das von Dumas, Malaguti und Leblanc formulirte Gesetz bezüglich der Cyanverbindungen der Alkoholradicale beschränkt auf die gewöhnlichen Alkohole, seine Gültigkeit behält.

Ueber das Verhalten zweier Salze in Lösungen.

Von *E. Gerland.*

(Pogg. Ann. 124, 179. 1865).

Nach Berthollet setzen sich 2 Salzlösungen beim Mischen in 4 Salzlösungen um, Graham unterstützte diese Ansicht indem er zeigte, dass bei Gemischen von $KCl + NaSO_4$ und $KSO_4 + NaCl$ die *Diffusion* der *Metalle* nicht beeinflusst wird durch die Säuren, mit welchen sie verbunden sind.

Die Beobachtung von Wüllner, dass die Verminderung der Spannkraft des aufsteigenden Dampfes für jedes Salz und jedes Gemisch zweier Salze, auch wenn diese wegen Gleichheit der Basen oder Säuren scheinbar nicht chemisch aufeinander wirken, einen den Salzen eigenthümlichen vom Wärmegrad abhängigen Werth zeigt, kann eine neue Prüfung des Berthollet'schen Satzes abgeben. Die Ausführung dieser Prüfung hat der Verf. unternommen. Er arbeitete mit dem Apparat von Wüllner[1]), der im Wesentlichen, die von Magnus angegebene Herrichtung aus einem abgekürzten Heberbarometer ist, in dessen geschlossnen Schenkel die zu untersuchende Flüssigkeit sich befindet und dessen offner Schenkel mit einem Manometer und einer Luftpumpe verbunden ist, durch welche das Hg in beiden Schenkeln gleich hoch gestellt werden kann. Aus dem Manometerstand und dem Unterschied der Hg-stände im Heberbarometer ergiebt sich die Dampfspannkraft. Die Erwärmung des Heberbarometers geschieht in einem durchsichtigen Wasserbade.

Der Fehler dieses Apparats ist von Wüllner unter 70° zu $0{,}65^{mm}$, darüber zu $5{,}00^{mm}$ beobachtet worden.

Der Verf. benutzte 2 Lösungen von (in trocknem Zustand)

---

1) Pogg. Ann. 103, 529.

in äquiv. Mengen gemischten Salzen, die eine möglichst gesättigt (bei KSO_4 nicht über 10%), die 2te halb so gesättigt, und zwar benutzte er: 1) $KSO_4 + NaCl$; $NaSO_4 + KCl$. 2) $KNO_3 + NaCl$; $NaNO_3 + KCl$. 3) $KSO_4 + NaNO_3$; $NaSO_4$ und KNO_3.

So ergab sich: (Spalte 3, 4, 5 und 6 gaben die Verminderung der Spannkraft durch den Salzgehalt. Spalte 7 die entsprechende Verminderung wenn die Lösung nicht durch Lösen trockner Salzgemische, sondern durch Lösen eines Salzes in der Lösung des anderen erhalten worden ist).

Z. B.:

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Wärme.	Wasserdampfspannkraft (Regnault).	5 KSO_4 + 3,015 NaCl.	4,175 $NaSO_4$ + 8,840 KCl.	10 KSO_4 + 6,031 NaCl.	8,351 $NaSO_4$ + 7,680 KCl.	10 KSO_4 gelöst in 6,031 NaCl.	Mittel, f. 1% Salz.	Berechnet.
12,86	11,036	0,39	0,35	0,70	0,75	0,70	0,0722	0,0651
15,24	12,900	0,49	0,50	0,94	0,85	1,10	0,0993	0,0803
16,47	13,952	0,49	0,50	0,89	0,90	0,92	0,0935	0,0816

Die ungefähr je 30 zwischen 12°—96° beobachteten Zahlenwerthe für die angeführten Lösungen beweisen dem Verfasser:

1) Dass die Dampfspannkraft von Lösungen welche mit, nach äquiv. Mengen gemischten Salzen dargestellt sind, dieselbe ist bei gleichen Bestandtheilen der Salze.

2) Dass die Spannkraftsverminderungen in den zusammengehörigen Gemischen, wie bei einfachen Salzen dem nach dem ersten Salzgemisch berechneten % Gehalt proportional wachsen.

Um eine Interpolationsformel für die beobachteten Verminderungen zu erhalten und dieselben in ihrer Abhängigkeit von der Wärme darzustellen, wurden die Verminderungen der Spannkraft als von der letzteren abhängig betrachtet. Dabei fand sich, dass die drei Salzgemische bei allen Wärmegraden die Spannkraft der Dämpfe in demselben Verhältniss vermindern, sodass wenn $V =$

Verminderung, T = Dampfspannkraft (in *mm*. *Hg*-druck.); $v = a\,T$ und $a = \frac{V}{T}$ = unveränderlich (wie Wüllner schon gefunden). Daher ergiebt sich z. B. für $1 KSO_4 + 0{,}6031 NaCl$ und $0{,}8351 NaSO_4 + 0{,}7680 KCl$: $V = 0{,}005754\ T$.

Nach diesen Gleichungen sind die obigen Werthe berechnet, sie weichen nicht über die angeführten Versuchsfehler von der Beobachtung ab.

Zwei Salzgemische von gleichen Bestandtheilen, die dieselben in äquiv. Mengen enthalten, vermindern also die Spannkraft ganz in gleicher Weise; *damit ist die Richtigkeit des* Berthollet'schen *Satzes nachgewiesen.* Entständen die 4 Salze nicht, so könnte, da verschiedene Salze verschieden auf die Spannkraft wirken, die Verminderung nicht gleich sein. Entstehen sie aber, so bilden sich 4 Salze von denen je 2 gleiche Säuren oder gleiche Metalle haben und zwar ist in jedem Gemisch eine Zusammenfassung der 2 Salze auf 4 Arten möglich. Es ist aber die Verminderung durch 2 solcher Salze nicht der Summe der Verminderung durch die einzelnen Salze gleich [1]; es kann also die Gleichheit der Verminderung nur eintreten, wenn die Stoffe, von denen sich in beiden Lösungen gleiche Mengen befinden, *in der Art wie der* Berthollet'sche *Satz vorschreibt*, in der Lösung enthalten sind.

Das von Wüllner aufgestellte Gesetz, dass die Verminderung durch 2 in Lösung befindliche Salze nicht der Summe der Verminderungen der einzelnen Salze gleich ist, wird schliesslich durch die vorgeführten Versuche bestätigt. Berechnet man nämlich rückwärts die Verminderung für die einzelnen der vier in Lösung befindlichen Salze, so erhält man aus den von Wüllner angegebenen Verminderungen durch je 1% des angewandten Salzes für das erste Gemisch:

$V = 0{,}00620\ T - 0{,}00000074\ T^2$ u. s. w. Zahlen, welche mit den oben angegebenen keine Uebereinstimmung zeigen.

1) Wüllner, Versuche über die Spannkraft der Dämpfe und Lösungen von Salzgemischen. Marburg 1858.

Ueber die Constitution der aromatischen Verbindungen [1]).

Von *Aug. Kekulé.*

(Bull. de la soc. chim. 1865, 98).

Die Theorie der Atomigkeit der Elemente und besonders die Kenntniss der Vieratomigkeit des Kohlenstoffes hat es ermöglicht, die Constitution aller der Verbindungen, welche der Verf. unter dem Namen „Fettkörper“ zusammenfasste, in genügender Weise zu erklären. Man hat aber noch nicht versucht, dieselben theoretischen Ansichten auf die aromatischen Verbindungen auszudehnen. Der Verf. veröffentlicht deshalb die Grundprincipien einer Theorie, welche er sich schon seit langer Zeit über diese Verbindungen gebildet hat und welche einzig auf Ansichten beruht, die von fast allen Chemikern angenommen sind, nämlich auf der Atomigkeit der Elemente im Allgemeinen und der Vieratomigkeit des Kohlenstoff's.

Beim Versuch sich eine Vorstellung von der Consitution zu bilden hat man vorzüglich drei Thatsachen in's Auge zu fassen, nämlich 1) dass die Verbindungen dieser Gruppe immer verhältnissmässig reicher an Kohlenstoff sind, als die analogen Fettkörper, 2) dass in dieser Gruppe homologe Verbindungen d. h. solche die sich durch nCH_2 von einander unterscheiden, vorkommen und 3) dass die einfachsten Körper wenigstens 6 Atome Kohlenstoff enthalten und dass man bei Einwirkung kräftiger Reagentien selbst aus den verhältnissmässig complicirten Substanzen immer wieder Verbindungen mit 6 Atomen Kohlenstoff erhält.

Diese Thatsachen führen zu der Annahme, dass in allen aromatischen Verbindungen eine gemeinsame Gruppe, eine Art von Kern enthalten ist, der von 6 Atomen Kohlenstoff gebildet wird und in dessen Innern der Kohlenstoff in einer verdichteteren Form als in den Fettkörpern ist. An diesen Kern haben sich dann andere Kohlenstoffatome in derselben Weise wie bei den Fettkörpern angelagert.

Man muss sich also vor Allem Rechenschaft von der Consti-

1) C = 12; O = 16.

tution dieses Kernes geben. Die einfachste Hypothese in dieser Hinsicht ist folgende:

Wenn mehrere Kohlenstoffatome sich mit einander verbinden, so kann dies so geschehen, dass eine der 4 Affinitäten des Kohlenstoffs immer durch eine Affinität des benachbarten Atom's gesättigt wird. Allein sie können sich auch so verbinden, dass zwei Affinitäten durch zwei gesättigt werden, oder abwechselnd durch Sättigung einer oder zwei Affinitäten. Diese beiden Verbindungsweisen kann man ausdrücken durch

$$^1/_1;\ ^1/_1;\ ^1/_1;\ ^1/_1;\ \text{u. s. w.}$$

$$^1/_1;\ ^2/_2;\ ^1/_1;\ ^2/_2;\ \text{u. s. w.}$$

Die erste Weise erklärt die Zusammensetzung der Fettkörper, die zweite die der aromatischen Verbindungen, oder wenigstens ihres gemeinsamen Kerns.

Wenn sich 6 Atome Kohlenstoff nach diesem Symmetrie-Gesetz verbinden, entsteht eine Gruppe, welche, als *„offene Kette"* betrachtet, noch 8 ungesättigte Affinitäten hat (Fig. 1); nimmt man aber an, dass die beiden diese Kette abschliessenden Atome sich mit einander verbinden, so entsteht eine *„geschlossene Kette"* [1]) mit 6 ungesättigten Affinitäten (Fig. 2). Von dieser geschlossenen Kette leiten sich die gewöhnlich als aromatische Verbindungen bezeichneten Körper ab, während im Chinon, Chloranil und den wenigen davon sich ableitenden Verbindungen, die offene Kette angenommen werden kann. Die 6 Affinitäten dieses Kerns können durch 6 einatomige Elemente gesättigt sein oder theilweise wenigstens, immer durch eine Affinität, die 2-, 3- oder 4-atomigen Elementen angehört. Im letztern Fall müssen die mehratomigen Elemente nothwendig zugleich andere Atome mit herbeiführen und so eine oder mehrere, kürzere oder längere *Seitenketten* bilden.

1) *Einatomige Elemente.* Durch Sättigung der 6 Affinitäten des Kern's durch Wasserstoff entsteht das Benzol. In diesem kann

---

1) In der Gruppe der Fettkörper lassen sich die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe als geschlossene Ketten betrachten. So ist es klar, dass das Aethylen das Anfangsglied dieser Reihe ist und dass der Kohlenwasserstoff CH_2 nicht existirt, denn es lässt sich nicht verstehen, dass 2 Affinitäten, die demselben Kohlenstoffatom angehören, sich mit einander sollten verbinden können.

der Wasserstoff theilweise oder ganz durch Chlor, Brom, Jod u. s. w. ersetzt werden. Die Theorie ergiebt, dass nur eine Modification des Mono- und Pentachlorbenzols, aber mehrere (wahrscheinlich 3) isomere Modificationen vom Bi- Tri- und Tetrachlorbenzol existiren können (Fig. 3, 4 und 5). In diesen Substitutionsproducten befindet sich das Chlor in inniger Verbindung mit dem Kohlenstoff, es ist gleichsam davon eingehüllt und das erklärt die grosse Beständigkeit dieser Verbindungen. Es ist bekannt, dass das Chlor sich leicht durch wechselseitige Zersetzung austauschen lässt, wenn es indirect mit dem Kohlenstoff verbunden ist, anders aber ist es bei directer Verbindung. In diesem Falle ist der Austausch noch ziemlich leicht, wenn es eine die Kette der Kohlenstoffatome abschliessende Affinität ist, durch welche das Chlor angezogen wird, wie das bei den Chlorüren der Alkoholradicale der Fall ist, sie ist aber weit schwieriger, wenn die Affinität, welche das Chlor sättigt, gleichsam im Innern der Kette sich befindet.

2) *Zweiatomige Elemente.* Wenn der Sauerstoff eine oder mehrere Affinitäten der Gruppe C_6 sättigt, so verbindet er sich mit dem Kohlenstoff durch eine seiner beiden Atomaffinitäten. Er führt deshalb nothwendig andere Atome im einfachsten Fall Wasserstoff mit herbei, die so gebildeten Producte können als Benzol betrachtet werden, in dem Wasserstoff durch OH ersetzt ist. Hierher gehören (Fig. 6, 7 und 8).

$C_6H_5(OH)$	$C_6H_4(OH)_2$	$C_6H_3(OH)_3$
Phenol	Oxyphensäure	Pyrogallussäure

Man könnte diese Körper als zum Wassertypus gehörig betrachten, indessen sieht man, dass zwischen ihnen und den Alkolen der Fettkörpergruppe dieselbe Verschiedenheit vorhanden sein muss, wie die bei den entsprechenden gechlorten Verbindungen erwähnte, und man kann sich nicht wundern, dass man bei diesen sogenannten aromatischen Alkoholen nicht die Eigenschaften findet, welche die gewöhnlichen Alkohole characterisiren. Durch geeignete Reagentien lässt sich die Gruppe OH durch Chlor ersetzen, aus dem Phenol entsteht so ein Substitutionsproduct des Benzols.

Wie im Benzol lässt sich auch in diesen Sauerstoff-Verbindungen Wasserstoff durch Chlor ersetzen, welches dann wieder

in directer Verbindung mit dem Kohlenstoff steht. Die so gebildeten Substitutionsproducte sind durch dieselbe Beständigkeit characterisirt.

3) *Dreiatomige Elemente.* Der 3-atomige Stickstoff verbindet sich durch eine seiner 3 Affinitäten mit der Gruppe C_6. Jedes Stickstoffatom muss also 2 einatomige Elemente mitbringen. Es entstehen (Fig. 9, 10 und 11).

$C_6H_5(NH_2)$	$C_6H_4(NH_2)_2$	$C_6H_3(NH_2)_3$
Anilin	Diamidobenzol	Triamidobenzol

Diese Basen stehen augenscheinlich zum Aethylamin und Aethylendiamin genau in demselben Verhältniss, wie die Substitutionsproducte des Benzols zu den Chlorüren der Alkoholradicale. Es würde deshalb den Analogien angemessener sein, diese Basen als amidirte Verbindungen (analog den Chlor- und Nitrosubstitutionsproducten) zu betrachten, als sie auf den Typus Ammoniak zu beziehen, was übrigens schon Griess vor längerer Zeit vorgeschlagen hat. Diese Auffassung erklärt, wie der Verf. bei einer andern Gelegenheit zeigen will, viele Eigenschaften des Anilin's, welche man bis jetzt beim Aethylamin und den analogen Basen noch nicht hat beobachten können.

Die Nitroderivate des Benzols lassen sich auf 2 Weisen betrachten. Entweder ist die Gruppe NO_2 mit dem Kohlenstoff durch eine der Affinitäten des Sauerstoffs, oder durch eine der Affinitäten des Stickstoff's verbunden. Die erstere dieser Betrachtungsweisen entspricht mehr den augenblicklichen Ansichten, aber die zweite bietet so viele Vortheile, dass der Verf. ihr den Vorzug giebt. Ohne auf Einzelheiten einzugehen macht der Verf. darauf aufmerksam, dass die Existenz einer einäquivalentigen Gruppe NO_2 mit einer ungesättigten Affinität des Stickstoffs verständlich wird, wenn man annimmt, dass jedes der beiden Sauerstoffatome sich mit dem Stickstoff durch eine seiner beiden Affinitäten verbindet, während die andern Affinitäten der beiden Sauerstoffatome sich gegenseitig binden (Fig. 31 und 32).

4) *Vieratomige Elemente.* a) *Homologe des Benzols.* Jedes Kohlenstoffatom, welches sich mit dem Kern C_6 verbindet, bringt 3 Wasserstoffatome mit und die entstehenden Körper können als Methylderivate des Benzols betrachtet werden. Dies sind die seit

lange bekannten[1]) Homologen des Benzols (Fig. 12, 13 und 14), nämlich:

C_6H_6	$= C_6H_6$	Benzol		
C_7H_8	$= C_6H_5(CH_3)$	Methyl-Benzol	=	Toluol
C_8H_{10}	$= C_6H_4(CH_3)_2$	Dimethyl-Benzol	=	Xylol
C_9H_{12}	$= C_6H_3(CH_3)_3$	Trimethyl-Benzol	=	Cumol
$C_{10}H_{14}$	$= C_6H_2(CH_3)_4$	Tetramethyl-Benzol	=	Cymol.

Die Arbeiten von Fittig und Tollens haben deutlich gezeigt, dass dies die wahre Constitution dieser Kohlenwasserstoffe ist. Bei drei dieser Verbindungen (Xylol, Cumol, Cymol) ergiebt die Theorie die Existenz isomerer Modificationen, so wie bei den gechlorten Derivaten des Benzols. Diese Isomerie wird durch die Verschiedenheit in der relativen Lage der Seitenketten (Methyl) verursacht. Eine zweite Classe isomerer Modificationen wird ebenfalls durch die Theorie angezeigt. Die Seitenkette kann sich verlängern, an das erste Kohlenstoffatom kann sich ein zweites oder mehrere andere anlagern. Als Beispiel kann das von Fittig und Tollens dargestellte Aethyl-Benzol $C_6H_5(C_2H_5)$ (Fig. 15) dienen, welches isomerisch mit dem Dimethyl-Benzol (Xylol) ist.

Das Dimethyl-Benzol steht demnach zum Aethyl-Benzol nahezu in demselben Verhältniss wie das Dimethylamin zum Aethyl-

1) Mehrere dieser Verbindungen scheinen mir nicht allein »seit lange« sondern überhaupt noch gar nicht bekannt zu sein. Von der Zusammensetzung des Cumols sind bis jetzt nur 2 Kohlenwasserstoffe etwas genauer untersucht, das Cumol aus der Cuminsäure und das Mesitylen. Ersteres ist gewiss nicht das Trimethylbenzol, denn es liefert bei der Oxydation, wie das Toluol, Aethyl- und Amyl-Phenyl, Benzoësäure. Nach meinen (diese Zeitschr. N. F. I, 9) entwickelten Ansichten ist es Propyl-Phenyl. Das Mesitylen scheint nach meinen bisherigen Versuchen ebenfalls anders constituirt zu sein.

Das Cymol aus Römisch-Kümmelöl ist gleichfalls nicht das Tetramethyl-Benzol. Es wird bekanntlich zu Terephtalsäure oxydirt, schliesst sich demnach dem Xylol und Aethyl-Benzyl an und scheint Propyl-Benzyl zu sein. Ganz verschieden davon aber ist das Cymol aus Campher. Dieses liefert nicht, wie Warren de la Rue und H. Müller angeben, bei der Oxydation Terephtalsäure, sondern eine dieser nur äusserlich ähnliche Säure, die aber leicht schmilzt, sich unzersetzt destilliren lässt und in Alkohol *sehr leicht* löslich ist. Ich werde in kurzer Zeit ausführliche Mittheilungen über diese Kohlenwasserstoffe machen. F.

amin und man kann sich nicht wundern, dass diese Substanzen selbst in ihren physikalischen Eigenschaften (Siedepunct u. s. w.) von einander verschieden sind [1]).

b) *Gechlorte Derivate.* Eine Betrachtung der Methamorphosen der aromatischen Verbindungen von einem allgemeinen Gesichtspuncte aus führt zu dem Schluss, dass bei denjenigen Körpern, welche eine oder mehrere an den Hauptkern angelagerte Kohlenstoffatome enthalten, die meisten Zersetzungen vorzugsweise in dieser Seitenkette vor sich gehen. Die Substitutionen indessen finden oft und die Nitrosubstitutionen sogar vorzugsweise in der Hauptkette statt. Das Monochlortoluol kann in zwei isomeren Modificationen existiren, indem 1 Atom Chlor mit dem Kohlenstoff des Kern's C_6 oder mit dem der Seitenkette (Methyl) verbunden sein kann (Fig. 16 und 17). Im ersten Fall wird eine Verbindung von der Beständigkeit entstehen, welche die Substitutionsproducte des Benzols charakterisirt, im andern aber ein Körper der das Chlor mit derselben Leichtigkeit austauscht, wie die gechlorten Derivate der Kohlenwasserstoffe in der Fettkörper-Gruppe. Diese letztere Modification muss sich offenbar bei einer geeigneten

1) Der Verf. knüpft hieran eine Bemerkung über die Isomerie der Alkohole. Bei den normalen Alkoholen kann man keineswegs von einem Alkoholradical im andern sprechen. Der Propylalkohol z. B. ist weder Methyl-Aethylalkohol, noch Aethyl-Methylalkohol, noch Dimethyl-Methylalkohol. Man hat gleiches Recht ihn auf die eine oder andere Weise zu betrachten, es ist der Alkohol mit 3 Kohlenstoffatomen, der Tritylalkohol. Nach der Theorie der Atomigkeit begreift man übrigens die Existenz einer Classe von Alkoholen, deren Constitution durch die obigen Namen ausgedrückt werden muss. Das ist die Classe von Alkoholen deren Existenz Kolbe's Scharfsinn voraus gesehen hat. Die Verschiedenheit zwischen diesen und dem normalen Propylalkohol zeigen die Figuren 27 und 28. Man darf indess mit dieser Classe von Alkoholen nicht die aus den Acetonen dargestellten Pseudoalkohole verwechseln, die sich augenscheinlich an die Acetone selbst anschliessen (Fig. 29 u. 30). Ebenfalls darf man damit nicht die von Würtz dargestellten Pseudoalkohole verwechseln. Der Verf. vermuthet mit Würtz, dass diese durch Aneinanderlagerung von zwei Atomsystemen gebildet sind, welche bei ihrer Verbindung zu einem complicirteren System ihre Individualität beibehalten haben, so dass die Atome sich in dem zusammengesetzten Molecül nicht in ihrem wahren Gleichgewichtszustande befinden, wie es bei den normalen Alkoholen der Fall ist.

Umwandlung des Benzylalkohols bilden, sie kann auch bei der directen Einwirkung des Chlors auf Toluol entstehen. Die erstere beständige Modification kann ebenfalls aus Toluol und Chlor erhalten werden und sie muss sich ferner durch die Einwirkung von Chlorphosphor auf Cresol darstellen lassen.

Diejenige dieser Modificationen, welche das Chlor in der Seitenkette enthält, wird sich wie ein phenylirtes Chlormethyl verhalten und in der That bildet sie bei der Einwirkung auf Ammoniack 3 Basen, von denen die erste mit dem Toluidin isomer ist. Diese Isomerie lässt sich leicht erklären: im Toluidin ist der Stickstoff mit dem Kohlenstoff des Kerns, im Benzylamin dagegen mit dem der Seitenkette verbunden. Neben diesen beiden Isomeren zeigt die Theorie noch eine ziemlich beträchtliche Anzahl anderer isomerer Modificationen an und bei diesen Körpern kann wie in vielen analogen Fällen, während der Zersetzungen, denen man sie unterwirft, eine Umlagerung der Atome im Molekül stattfinden, so dass ein bestimmter Körper sich bei gewissen Reaktionen genau so wie ein anderer mit ihm isomerischer verhält.

c) *Homologe des Phenol's.* Die Homologie ist hier genau derselben Art wie bei den Kohlenwasserstoffen. Das Cresol steht zum Phenol in demselben Verhältniss, wie das Toluol zum Benzol. Creosot und Guajacol haben wahrscheinlich eine ähnliche Constitution.

d) *Benzoë-Gruppe.* Im Toluol sind die 3 Affinitäten des in den Kern C_6 eingetretenen Kohlenstoff's durch 3 Wasserstoffatome gesättigt. Die Sättigung kann eben so gut geschehen.

1) Durch die Atome O und H (oder O und Cl).

2) Durch 2 Atome H und durch die eine Affinität eines Sauerstoffatoms, welches dann nothwendig noch von Wasserstoff begleitet sein muss.

3) Durch 1 Atom O und durch die eine Affinität eines zweiten Atom's desselben Elements, welches dann ebenfalls noch ein einatomiges Element mit in die Verbindung einführen muss.

So entstehen:

1) C_6H_5,COH — Benzoylwasserstoff (Fig. 20)
$C_6H_5,COCl$ — Chlorbenzoyl (Fig. 17)

2) C_6H_5,CH_2OH — Benzylalkohol (Fig. 18)

3) $C_6H_5,COOH$ — Benzoësäure (Fig 19).

Daraus ersieht man die Ursache der Isomerie zwischen Cresol und Benzylalkohol. Im ersteren befindet sich die Gruppe OH in der Hauptkette, es hat deshalb zwei Seitenketten: OH und CH_3, der Benzylalkohol dagegen hat nur eine Seitenkette und die Gruppe OH befindet sich in dieser.

Nach der Theorie kann weder eine der Benzoësäure homologe Säure noch ein wirklicher dem Benzylalkohol homologer Alkohol mit weniger als 7 Kohlenstoffatomen im Molekül existiren [1]).

e) *Oxybenzoësäure* u. s. w. An die Benzoësäure schliesst sich eine Anzahl von Säuren an, die sich von derselben durch den Mehrgehalt von 1, 2 oder 3 Atomen Sauerstoff unterscheiden. Ihre Constitution wird erklärlich, wenn man annimmt, dass 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome des Kern's durch die Gruppe OH ersetzt sind. Diese Säuren stehen demnach zur Benzoësäure in demselben Verhältniss, wie Phenol, Oxyphensäure und Pyrogallussäure zum Benzol (Fig. 21, 22 und 23).

Benzoësäure	C_6H_5,CO_2H;	C_6H_5,H	Benzol
Oxybenzoësäure	$C_6H_4(OH)CO_2H$;	$C_6H_5(OH)$	Phenol
Protocatechusäure	$C_6H_3(OH)_2CO_2H$;	$C_6H_4(OH)_2$	Oxyphonsäure
Gallussäure	$C_6H_2(OH)_3CO_2H$;	$C_6H_3(OH)_3$	Pyrogallussäure.

Der Uebergang der Säuren der ersten Reihe in die Verbindungen der zweiten ist leicht verständlich; die Seitenkette CO_2H reisst sich leicht unter freiwerden der Kohlensäure ab und wird dann durch den Wasserstoff ersetzt. Das Vorhandensein isomerer Verbindungen (Salicylsäure, Paraoxybenzoësäure) hat ihren Grund in der verschiedenen Lage der Gruppe OH zur Gruppe CO_2H. Die Isomerie der Paraoxybenzoësäure und der Oxybenzoësäure ist übrigens analog der der Nitrodracyl- und Nitrobenzoësäure.

f) *Homologe der Benzoësäure.* Hier ist besonders die sehr merkwürdige Isomerie der Toluyl- und Alphatoluylsäure zu erwähnen. Die erstere steht zum Toluol in dem nämlichen Verhältniss, wie die Benzoësäure zum Benzol, sie enthält 2 Seitenket-

---

1) Eine Säure $C_6H_4O_2$ ist indess von Froehde (Journ. f. pr. Ch. 80, 344) durch Oxydation der Eiweisskörper und des Leim's und von Church (Ann. d. Ch. u. Ph. 120, 336) durch Behandlung des in rauchender Schwefelsäure gelösten Benzol's mit chromsaurem Kali dargestellt worden. F.

ten: CO_2H und CH_3 in der Alphatoluylsäure aber ist das Radical CH_3 in die Seitenkette eingetreten, die dadurch zu CH_2, CO, OH verlängert ist. Man könnte die Toluylsäure als Methylphenylameisensäure, die Alphatoluylsäure dagegen als Phenylessigsäure betrachten.

C_6H_4, CH_3, CO_2H , C_6H_5, CH_2, CO_2H

Toluylsäure (Fig. 24) Alphatoluylsäure (Fig, 25).

Die Alphatoluylsäure ist mit der Benzoësäure in demselben Sinne homolog, wie die Essigsäure mit der Ameisensäure. Die Homologie zwischen Toluylsäure und Benzoësäure aber ist ganz verschiedener Art, sie sind homolog wie Toluol und Benzol.

g) *Phtalsäure und Terephtalsäure.* Wenn die Seitenkette der Benzoësäure (CO_2H) zweimal mit dem Kern C_6 verbunden ist, so erhält man die Formeln der Phtalsäure und Terephtalsäure $C_6H_4 \begin{cases} CO_2H \\ CO_2H \end{cases}$ (Fig. 26). Die Isomerie der beiden Säuren lässt sich vielleicht durch die Annahme erklären, dass die Lage der Seitenketten zu einander verschieden ist. Die Theorie zeigt, dass eine der Terephtalsäure homologe Säure mit weniger als 8 Kohlenstoffatomen unmöglich ist.

h) *Oxydationsproducte.* Es ist bereits erwähnt, dass die Umwandlungen der aromatischen Verbindungen vorzugsweise in den Seitenketten vor sich gehen. Einige Oxydationserscheinungen sind in dieser Hinsicht besonders interessant. Das Methyl-Benzol (Toluol) und ebenso Fittig's Aethyl-Benzol, welche beide nur eine Seitenkette enthalten, geben bei der Oxydation Benzoësäure, die ebenfalls nur eine Seitenkette hat. Das Dimethyl-Benzol (Xylol) dagegen, in welchem die Seitenkette Methyl zweimal enthalten ist, liefert Terephtalsäure, die ihrerseits ebenfalls die Seitenkette CO_2H zweimal enthält. Vielleicht wird das Trimethyl-Benzol (Cumol) eine dreibasische Säure $C_9H_6O_6$ liefern, die dreimal die Seitenkette CO_2H enthält. — Es ist ferner nachgewiesen, dass die Alphatoluylsäure, in der nur eine Seitenkette enthalten ist, leicht oxydirt wird und Benzoësäure liefert. Die isomere Toluylsäure wird wahrscheinlich — worauf Fittig auch bereits aufmerksam gemacht hat — Terephtalsäure liefern.

(Siehe die Tafel).

Ueber Absorption des Lichts durch Gemische von farbigen Flüssigkeiten.

Von *F. Melde.*

(Pogg. Ann. 124, 91).

Bestimmte Absorptionsstreifen, welche eine farbige Flüssigkeit bei durchgehendem Licht im Spectrum erzeugt, zeigen das Vorhandensein von bestimmten Stoffen in ihr an, es fragt sich nun ob die Absorptionsstreifen welche eine farbige Flüssigkeit für sich erzeugt und welche bei Verdünnung mit dem ursprünglichen Lösungsmittel ihre Lage beibehalten in dieser bleiben, wenn man die Flüssigkeit mit anderen farbigen, chemisch auf einander unwirksamen Flüssigkeiten mischt [1]).

Ammoniakalische Carminlösung, schwefelsaures Kupferoxydammoniak und zweifach chromsaures Kali in einem Hämatinometer 1) für sich verschieden verdünnt mit wässrigem Ammoniak und 2) je 2 oder alle 3 vermischt, zeigten dem Verf. mit einem Steinheil'schen Spectralapparat, dessen Lichtquelle durch geöltes Papier gehendes zurückgeworfenes Sonnenlicht war, dass *die Absorptionstreifen der Lösungen einzelner Stoffe durch Vermischung mit anderen Lösungen verrückt werden können.*

Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorsulphochlorid.

Von *J. H. Gladstone* u. *J. D. Holmes.*

(Journal of the chem. soc. [2] 3, 1 Jan. 1865).

Leitet man trocknes Ammoniakgas über reines Phosphorsulphochlorid [2]), so werden stets 4 Moleküle NH_3 von einem Moleküle des Chlorides absorbirt. Das Product der Einwirkung besteht aus einer weissen zusammengebackenen Substanz, die sich in Wasser völlig mit *saurer* Reaktion löst.

---

1) Vergleiche die vorhergehende Arbeit von Gerland, S. 178. H.

2) Frühere Versuche von H. Schiff über diesen Gegenstand vgl. Ann. Chem. Pharm. 101, 303. B.

Die Lösung enthält weder Phosphorsäure, noch Schwefelwasserstoff und giebt, nach dem Neutralisiren mit verschiedenen Metalllösungen Niederschläge. Kupfervitriol erzeugt einen gelblichweissen, flockigen Niederschlag, der in verdünnter Salzsäure und Ammoniak unlöslich, aber löslich in Cyankalium ist. Der Niederschlag wird beim Trocknen braun und entwickelt beim Erhitzen Ammoniak und Schwefelammonium. Die Analyse des Niederschlages führten zur Formel PN_2H_4CuSO, die Verf. bezeichnen denselben als *Thiophosphodiaminsaures Kupfer.*

Das *thiophosphodiaminsaure Zink* PN_2H_4ZnSO wird in gleicher Weise durch Fällen der ursprünglichen Lösung der weissen Substanz mit Zinkvitriol erhalten. Weisser, flockiger Niederschlag in verdünnter Salzsäure und Ammoniak leicht löslich, zersetzt sich beim Erhitzen.

Das *Cadmiumsalz* PN_2H_4CdSO wie das Zinkzalz erhalten, ähnelt demselben.

Die Lösung der weissen Substanz giebt mit *Chlorblei* einen weissen, in verdünnter Salpetersäure löslichen Niederschlag. Beim Kochen mit Wasser schwärzt sich derselbe. *Nickelvitriol* erzeugt einen grünlichweissen, in verdünnten Säuren und NH_3 leicht löslichen Niederschlag.

Die ammoniakalische Lösung des Niederschlages scheidet beim Kochen Schwefelnickel aus. *Chlorkobalt* erzeugt einen bläulichweissen Niederschlag. *Zinnchlorür* einen voluminösen, weissen in verdünnter HCl leicht löslichen Niederschlag. *Salpetersaures Silber* fällt neben Chlorsilber einen weissen, in verdünnter Salpetersäure und Ammoniak unlöslichen Niederschlag. Bei überschüssigem Silber schwärzt sich der Niederschlag leicht. Keinen Niederschlag erzeugten *Chlorbarium, Chlorcalcium, schwefelsaure Magnesia, Eisenchlorid* und *schwefelsaure Thonerde. Sublimat* erzeugt einen weissen Niederschlag, derselbe verwandelt sich aber sehr bald in das gelbe Doppelsalz $Hg_2S+HgCl$ um. Die dann filtrirte Lösung hält aber keine Phosphorsäure, sondern wahrscheinlich eine andere, nicht weiter untersuchte Aminsäure.

Versuche durch Zerlegen des Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff, oder des Silbersalzes mit Salzsäure die *freie Säure* darzustellen, misslangen, da die schwach saure Lösung der letzteren

schon beim Stehen über Schwefelsäure fortwährend Schwefel abschied. Zugleich schien die Lösung des Ammoniaksalzes eine besondere Phosphaminsäure zu enthalten. Doch beweist die Bildungsweise der Säure, dass sie einige Zeit frei existiren kann.

Eine andere Portion Phosphorsulphochlorid wurde in höchst concentrirtes wässriges Ammoniak gebracht. Die klare Lösung gab nach dem Neutralisiren ein ähnliches Kupfersalz wie früher, das aber vielmehr Kupfer und weniger Stickstoff enthielt als das oben beschriebene. Wahrscheinlich war daher ein Gemenge von zwei Kupfersalzen niedergefallen und es wurde deshalb das Ammoniak mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und dann das Phosphorsulphochlorid zugegeben. Dasselbe löste sich beim Umschütteln leicht und *die Lösung* (B) gab jetzt nach dem Neutralisiren mit *Kupfervitriol* einen gelblich weissen, in verdünnter HCl und NH_3 unlöslichen Niederschlag. Beim Trocknen bräunt er sich. *Chlorblei* erzeugt in der Lösung B einen weissen, in verdünnter Salpetersäure löslichen Niederschlag, der beim Trocknen blassgelb wurde. Seine Zusammensetzung ergab sich zu $PNH_2Pb_2S\Theta_2$, die Verf. nennen ihn *thiophosphaminsaures Blei.*

Das *thiophosphaminsaure Cadmium* $PN_2H_2Cd_2S\Theta_2$ wurde durch Fällen der Lösung B mit Chlorcadmium erhalten. Voluminöser weisser Niederschlag, löslich in verdünnter Salpetersäure, der beim Trocknen blassgelb wird Das *Zinksalz* gleicht dem Cadmiumsalze in allen Stücken.

Das *Zinnsalz* durch Fällen der Lösung B mit einer alkalischen Zinnchlorürlösung erhalten, bildet einen dicken weissen Niederschlag der sich leicht in HCl löst.

Die Lösung B wird nicht gefällt durch *Kobalt-*, *Nickel-*, *Eisen-*, *Thonerde-*, *Baryum-*, *Calcium-* u. *Magnesialösung.* Durch *Sublimat* entstand der gelbe Niederschlag des Quecksilbersulphochlorides und bei einem Ueberschuss der Lösung B schwarzes Schwefelquecksilber. Durch diese Reaktion unterscheidet sich obige Säure von der zuerst beschriebenen. —

Phosphorsulphochlorid liefert bekanntlich bei der Zersetzung durch Alkalien *dreibasische* Sulphophosphorsäure $PS(H\Theta)_3$ und bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Sulphochlorid wird daher eine Säure entstehen die NH_2 an der Stelle von $H\Theta$ hat und da-

her *zweibasisch* ist $PS(NH_2)(H\Theta)_2$. Bei einem Ueberschuss an Ammoniak wird aber ein zweites Molekül NH_3 einwirken und man erhält die *einbasische Thiophosphodiaminsäure* $PS(NH_2)_2(H\Theta)$.

$PCl_3S + 3H_2\Theta = 3HCl + PH_3S\Theta_3$ (Thiophosphorsäure).

$PCl_3S + NH_3 + 2H_2\Theta = 3HCl + P(NH_2)H_2S\Theta_2$ (Thiophosphaminsäure)

$PCl_3S + 2NH_3 + H_2\Theta = 3HCl + P(NH_2)_2HS\Theta$ (Thiophosphodiamins.)

Da aber nicht die freien Säuren entstehen, sondern deren Ammoniaksalze, so wird eigentlich mehr Ammoniak verbraucht, als diese Gleichungen angeben. Beim Behandeln des Phosphorsulphochlorides mit *wässerigem* Ammoniak also:

$$PCl_3S + 6NH_3 + 2H_2\Theta = 3NH_4Cl + P(NH_2)(NH_4)_2S\Theta_2.$$

Bei der Einwirkung von *trocknem* Ammoniak auf das Sulphochlorid verläuft die Reaktion wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$PCl_3S + 4NH_3 = 2NH_4Cl + P(NH_2)_2SCl$$

Diesen Körper haben die Verf. nicht vom Salmiak trennen können. Seine Umwandlung in Thiophosphodiaminsäure ist aber leicht zu erklären:

$$P(NH_2)_2SCl + H_2\Theta = HCl + P(NH_2)_2HS\Theta.$$

Kleinere Mittheilungen.

Bemerkung zu Reissig's Abhandlung: über die chemische Zusammensetzung des Holzgases. Von Dr. *A. Bauer*. In seiner Arbeit über die chemische Zusammensetzung des Holzgases[1]) theilt Reissig die Analyse eines aus dem Holzgase mit Brom erhaltenen festen Bromürs mit, stellt dafür aber keine chemische Formel auf, sondern lässt es unentschieden, von welchem Kohlenwasserstoff dasselbe abstammt.

Dieses Bromür scheint *dreifach gebromtes Propylen* $\mathrm{C_3H_5Br_3}$ zu sein, für welche Formel auch Reissig's Analyse sehr gut passt. Es wäre dann homolog mit dem vom Vf. dargestellten[2]) *dreifach gebromten Amylen* $\mathrm{C_5H_9Br_3}$, dem es auch in feinen Eigenschaften ausserordentlich ähnlich ist.

Da es dem Verf. gelang aus dem dreifach gebromten Amylen eine dem Glycerin homologe Verbindung $\mathrm{C_5H_{12}\Theta_3}$ darzustellen, so vermuthet er, dass bei der Behandlung von Reissig's Bromür mit essigsaurem Silber sich ebenfalls zuerst essigsaures Brompropylenglycol $\left.\begin{matrix}\mathrm{C_6H^5Br}\\ \mathrm{2(C_2H_3\Theta)}\end{matrix}\right\}\Theta_2$ bil-

1) Zeitschr. f. anal. Ch. 8, 9.

2) Wiener Sitzungsber. 48, 442.

den und daraus mit Kalihydrat zuerst Brompropylenglycol entstehen wird, welches dann durch weitere Einwirkung des Kali's in Glycerin oder, was wahrscheinlicher ist, in eine mit dem Glycerin isomere Verbindung übergehen wird. (Zeitschr. f. analyt. Ch. 3, 169).

Ueber die mannigfaltigen Streifen, welche bei der Verlängerung des prismatischen Farbenspektrums hervortreten. Von *G. Osann.* Vor einiger Zeit beschrieb der Verf. (Würzburger naturwissenschaftl. Zeitschrift. Band 4. Heft 1) ein einfaches Spektroscop, gebildet aus einem cylindrischen Zerstreuungsspiegel und 2 Flintglasprisma's. Als der Verf. vor das zweite Prisma ein cylindrisches, mit Wasser gefülltes Glas, in der gehörigen Entfernung anbrachte, trat eine Umkehrung, zugleich aber auch eine bedeutende Verlängerung des Prisma's ein und es erschienen eine Menge farbiger und dunkler Linien. Mit obiger Vorrichtung betrachtete nun der Verf. die Flamme einer mit salpetersaurem Natron und mit Kochsalz versetzten Weingeistlampe und erhielt zwei ganz verschiedene Spektren. Der Verf. schliesst daraus, dass sich daher nicht blos die Metalle, sondern auch die elektronegativen Körper spektralanalytisch unterscheiden lassen würden.
(Würzburger naturw. Zeitschrift 5, 121).

Ueber einige pikrinsaure Salze und über das Verhalten der Pikrinsäure gegen einige Metalle. Von Dr. *D. Müller.* Aus kohlensauren Salzen und Pikrinsäure stellt der Verf. folgende Salze dar: $C_{12}H_2(NO_4)_3MnO_2+5HO$ in hellgelben, luftbeständigen rhombischen Krystallen, nicht wie Marchand (Journ. f. pract. Chem. 32, 41) in braunen Krystallen mit 8HO. $C_{12}H_2(NO_4)_3CuO_2+10HO$ in glänzenden, grünen, quadratischen Krystallen, ähnlich wie sie Marchand beschreibt.

$C_{12}H_2(NO_4)_3CdO_2+7HO$ krystallisirt schwer in hellgelben rhombischen Tafeln über Schwefelsäure in unansehnlichen Massen.

$C_{12}H_2(NO_4)_3FeO_2+5HO$ in gelbbraunen bei 100° zersetzbaren unter 100° sehr beständigen Krystallen wird erhalten aus Pikrinsäure und kohlensaurem Eisenoxydul, welches aus schwefelsaurem Eisenoxydul-Ammoniak mit zweifach kohlensaurem Natron unter Luftabschluss gefällt war oder aus Eisenvitriol und pikrinsaurem Ba oder aus Pikrinsäure und Fe (welches wie Al, Zc und Cu unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlags ohne Wasserstoffentwicklung gelöst wird, Au, Pt, Ag bleiben ungelöst).

Pikrinsäure und *neutrale* salzsaure Thonerde so wenig wie Brechweinstein geben weisse Schuppen wie Moretti (Gmelin 4. Aufl. 5, 688) angiebt, aber frisch gefälltes Thonerdehydrat giebt mit Pikrinsäure, gelbe, durch Wasser theilweise zersetzbare quadratische Nadeln $Al_2O_3,2(C_{12}H_2(NO_4)_3O)+16HO$. Pikrinsäure und Eisenoxydhydrat geben rothgelbe zersetzliche Nadeln: $Fe_2O_3,2(C_{12}H_2(NO_4)_3O)+16HO$. Aus 1 Aeq. pikrinsaurem Natron

(das Kali- oder Ammoniak-Salz ist nicht verwendbar) und 1 Aeq. eines anderen pikrinsauren Salzes erhielt man gelbe, blumenkohlartige Krystallhaufwerke folgender Zusammensetzung:

1) $2(C_{12}H_2(NO_4)_3MgO_2)+3(C_{12}H_2(NO_4)_3NaO_2)+18HO$. 2) $C_{12}H_2(NO_4)_3MnO_2+C_{12}H_2(NO_4)_3NaO_2+6HO$. 3) $C_{12}H_2(NO_4)_3FeO_2+3(C_{12}H_2(NO_4)_3NaO_2+12HO$. 4) $C_{12}H_2(NO_4)_3CoO_2+3(C_{12}H_2(NO_4)_3NaO_2)+12HO$. 5) $C_{12}H_2(NO_4)_3NiO_2+3(C_{12}H_2(NO_4)_3NaO_2+12HO$. 6) $C_{12}H_2(NO_4)_3ZnO_2+3(C_{12}H_2(NO_4)_3NaO_2+12HO$. 7) $C_{12}H_2(NO_4)_3CdO_2+3(C_{12}H_2(NO_4)_3NaO_2)+12HO$.

Zur Analyse dieser Salze konnte die Säure aus den sehr gesättigten Lösungen durch Fällen u. Waschen mit starker Salzsäure und Wägung auf dem Filter nach dem Trocknen bei 78°, bestimmt werde, und in der salzsauren Lösung die Base in gewöhnlicher Art. Das Krystallwasser konnte nicht unmittelbar bestimmt werden da mit ihm Säure entweicht.

(Pogg. Ann. 124, 103).

Ueber die Umwandlung der inactiven Weinsäure in Traubensäure. Von *V. Dessaignes.* Wie der Verf. früher gezeigt hat, entsteht eine kleine Menge inactiver Weinsäure, wenn man gewöhnliche Weinsäure oder Traubensäure längere Zeit für sich erhitzt oder lange mit Salzsäure kochen lässt. Da unter diesen Umständen die Umwandlung nur sehr unvollkommen ist, vermuthet der Verf., dass die inactive Weinsäure selbst eine umgekehrte Umwandlung erleide. Zur Entscheidung dieser Frage wurde trockne inactive Weinsäure bei 200° destillirt, bis etwa ein Drittel sich verflüchtigt hatte. Das Destillat bestand hauptsächlich aus Brenztraubensäure. In dem nur schwach gefärbten Retortenrückstand bildeten sich nach langer Zeit einige Krystalle, von unveränderter inactiver Weinsäure. Die dicke, syrupförmige Mutterlauge von diesen Krystallen lieferte, nachdem sie zur Hälfte mit Ammoniak neutrallisirt war, zwei saure Salze, die durch öftere Krystallisation getrennt wurde. Aus dem einen, wenig löslichen, welches ungefähr ein Drittel der ganzen Masse ausmachte, wurde Traubensäure erhalten, die leicht von gewöhnlicher Weinsäure zu unterscheiden war, das andere, leichter lösliche war das saure Ammoniaksalz der inactiven Weinsäure.

Die inactive Weinsäure verwandelt sich also unter denselben Umständen, unter denen sie aus der Traubensäure entsteht, selbst wieder in Traubensäure und kann also indirect in Rechts- und Linkssänre gespalten werden. Auch bei längerem Kochen einer Lösung von inactiver Weinsäure in Salzsäure, wird sie theilweise in Traubensäure verwandelt.

(Bull. de la soc. chim. 1865. 34).

Ueber die genaue quantitative Bestimmung des Eisenoxyduls in Silicaten, namentlich in den Glimmern. Von *Th. Scheerer.* Der Verf. untersucht

ob die Art der Aufschliessung auf die Genauigkeit der Eisenoxydulbestimmungen im Glimmer Einfluss hat, mit seinem Assist. Dr. Rabe an einem grossen schwarzen Glimmerkrystall aus Breviger, dessen Eisenoxydulgehalt nach den verschiedenartigen Aufschliessungen durch Titriren mittelst übermangansaurem Kali (dessen Titre mit HCl und SO_4H_2 ($1^1/_4$ Unze Sre auf $9^1/_2$ Unze H_2O) übereinstimmend gefunden war) bei gleicher Wärme und Verdünnung der zu untersuchenden Lösungen bestimmt wurde. Man erhielt an Eisenoxydul bei Aufschliessung unter Luftausschluss 1) mit Salzsäure a) 22,34, b) 22,77%; 2) mit Schwefelsäure 22,66%; 3) mit Borax und Lösen der Schmelze in HCl, a) 21,62%, b) 22,46%; 4) mit Borax und SO_4H_2: 22,46%, 5) mit HCl und absichtlicher Vernachlässigung des Luftabschlusses 15,23). Es ergiebt sich hieraus, dass alle diese Bestimmungsarten des Eisenoxyduls genau ausgeführt gleich genau sind.

(Pogg. Ann. 124, 94.)

Ueber die Einwirkung der Luft auf die vegetabilischen fetten Oele. Von *S. Cloëz.* Um die Veränderungen zu studiren, welche die fetten Oele unter dem Einflusse der Luft erleiden, hat der Verf. eine grosse Menge vegetabilischer Fette dargestellt. Zum Ausziehen derselben wurde Schwefelkohlenstoff angewandt. Dieser musste aber vor der Anwendung gereinigt werden, da er in der Regel eine stinkende schwefelhaltige Substanz enthält, welche durch einfache Destillation sehr schwierig zu entfernen ist. Der Verf. fand, dass diese Reinigung am raschesten gelingt wenn man ihn 24 Stunden mit einer kleinen Menge gepulvertem Sublimat unter öfterem Umschütteln in Berührung lässt, dann die Flüssigkeit abgiesst, derselben 2 Proc. eines geruchlosen fetten Körpers hinzugefügt und im Wasserbade bei mässiger Temperatur abdestillirt.

In einer Tabelle giebt der Verfasser von 50 verschiedenen ölhaltigen Samen: 1) das Gewicht eines Hectolitre Samen, 2) den Gehalt an Fett, 3) den Verlust der Samen beim Trocknen bei 100°, 4) den Aschengehalt 5) das spec. Gewicht des Fettes bei 15°, 6) das Gewicht von 10 Grm. der Oele nach 18 monatlicher Berührung mit der Luft und 7) die Veränderung im Aggregatzustand der Oele nach der Berührung mit der Luft. Die geringste Gewichtszunahme erlitt das Ricinusöl (0,268 Grm. für 10 Grm.) die grösseste das Kresseöl (Cresson alenois 0,856 Grm. für 10 Grm.).

Die Analysen der Oele in frischem Zustande und nachdem sie 18 Monate der Luft ausgesetzt waren, führten zu dem Resultate, dass sie Kohlenstoff und Wasserstoff verlieren und eine grosse Menge Sauerstoff aufnehmen. Der Verf. hat sich überzeugt, dass ein Theil des Kohlenstoff's als Kohlensäure entweicht, dass aber die Menge der gebildeten Kohlensäure auch nicht annähernd dem Kohlenstoffverlust entspricht. Ebenso tritt ein Theil des Wasserstoff's als Wasser, ein anderer aber in anderer Form aus. Diese Thatsachen erklären sich leicht durch das Auftreten ei-

ner flüchtigen Kohlenstoffverbindung, deren reizender Geruch sehr dem des Acroleïns gleicht. Diese Substanz färbte das ungeleimte Papier, mit welchem die der Luft ausgesetzten Oele bedeckt waren braun. Der Verf. vermuthet, dass die braune Farbe alter gedruckter Werke auch diesem Körper zuzuschreiben ist, der sich durch langsame Oxydation aus dem in der Druckerschwärze enthaltenen Oele gebildet habe.

(Bull. de la soc. chim. 1865, 41).

Ueber den rothen Farbstoff des Sapanholzes. Von Prof. **Bolley.** Der Verf. hat den krystallinischen röthlichen Bodensatz untersucht, welcher sich in einem längere Zeit gefällt gestandenen Sapanholzextractfasse gebildet hatte und gefunden, dass derselbe rohes *Brasilin*, also identisch mit dem Farbstoff ist, welchen Chevreul aus dem Brasilienholz (Caesalpinia echinata) darstellte; der aber nach des Verf.'s Erfahrungen auf dem von Chevreul angegebenen Wege schwierig zu erhalten ist.

Die Reindarstellung des Brasilins gelingt am besten durch Auflösen in absolutem Alkohol, Filtriren und Verdunsten in der Wärme bei möglichster Abhaltung von Luft und Licht. Es bilden sich dann bernsteingelbe, hexagonale oder klinorhombische Krystalle, die in Wasser, Weingeist und Aether löslich sind. Die kleinste Spur von Ammoniak erzeugt eine sehr intensiv karminrothe Färbung der Lösungen, ähnlich wirken fixe Alkalien und Barytwasser. Weder mit Ammoniak noch mit Alkalien konnten krystallisirte Verbindungen erhalten werden.

Die Analysen ergaben für das Brasilin die Formel $C_{22}H_{20}O_7$.

Werden die durch Umkrystallisiren in absolutem Alkohol gereinigten Krystalle in Aldehyd oder gewöhnlichen Weingeist aufgenommen und die Lösung verdunstet, so erhält man leicht ein Haufwerk kleiner stroh- bis goldgelber Krystallnadeln, die dem zwei- und eingliedrigen System angehören und nach der Formel $C_{22}H_{20}O_7 + 1\,^1/_2 H_2O$ zusammengesetzt sind.

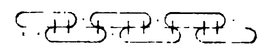
Spaltungsversuche des Brasilin's ergaben kein Resulsat.

Es folgt hieraus, dass der Farbstoff des Fernambukholzes nicht identisch mit dem des Campecheholzes ist, aber beide scheinen zu einander in interessantem Verhältniss zu stehen, denn zieht man die Formel des letzteren von der ersteren ab:

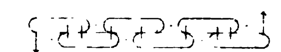
$$\begin{array}{c} C_{22}H_{20}O_7 \\ C_{16}H_{14}O_6 \\ \hline C_6H_6O \end{array}$$

so erhält man als Rest den Phenylalkohol, u. dass dieser eine Rolle in der Atomgruppe habe, wird dadurch wahrscheinlich, dass das Hämatoxylin mit Salpetersäure nach Erdmann Oxalsäure liefert, während nach den Versuchen von Chevreul, Greif u. dem Verf. aus Brasilin Pikrinsäure entsteht.

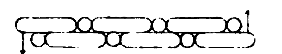
(Journal f. pr. Ch. 93, 351).



1. Offene Kette.



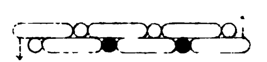
2. Geschlossene Kette.



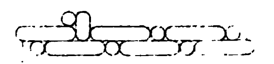
3. Benzol.



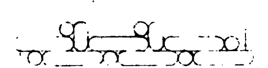
4. Monochlorbenzol.



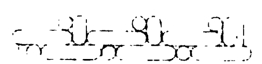
5. Dichlorbenzol.



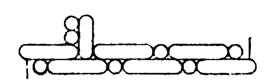
6. Phenol.



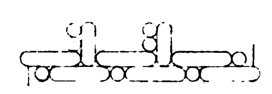
7. Oxyphensäure.



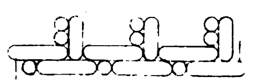
8. Pyrogallussäure.



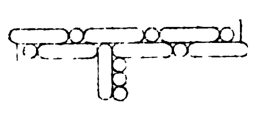
9. Anilin.



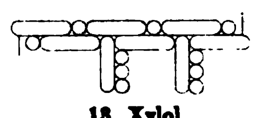
10. Diamidobenzol.



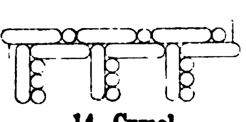
11. Triamidobenzol.



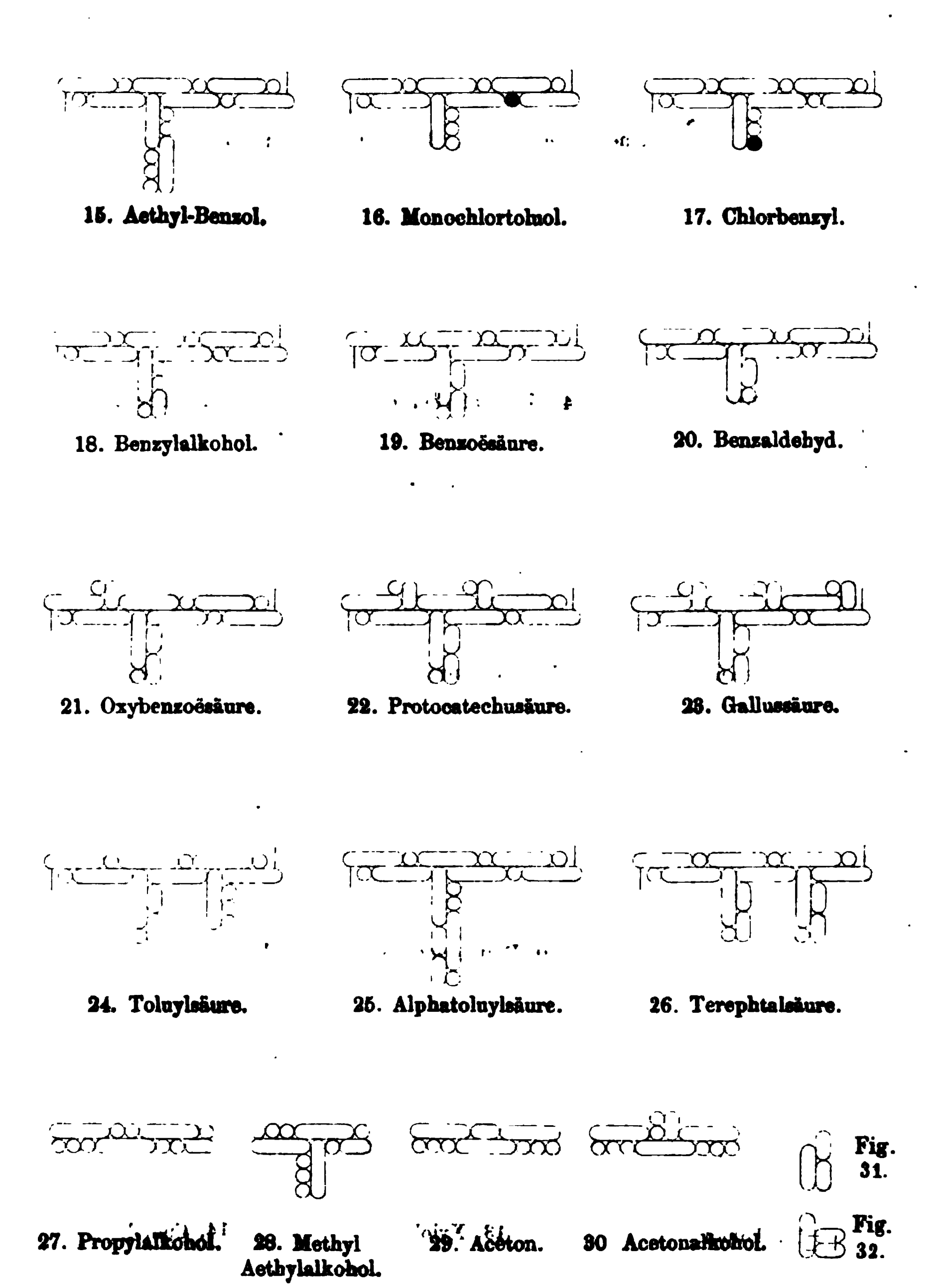
12. Toluol.



13. Xylol.



14. Cumol.



15. Aethyl-Benzol. 16. Monochlortoluol. 17. Chlorbenzyl.

18. Benzylalkohol. 19. Benzoësäure. 20. Benzaldehyd.

21. Oxybenzoësäure. 22. Protocatechusäure. 23. Gallussäure.

24. Toluylsäure. 25. Alphatoluylsäure. 26. Terephtalsäure.

27. Propylalkohol. 28. Methyl Aethylalkohol. 29. Aceton. 30 Acetonalkohol. Fig. 31. Fig. 32.

II. Ueber den Einfluss der atomistischen Zusammensetzung C, H und O-haltiger flüssiger Verbindungen auf die Fortpflanzung des Lichtes.

Von *H. Landolt* in Bonn [1]).

(Pogg. Ann. 122, 545 und 123, 595).

Diese Arbeit schliesst sich der früheren des Verf's, diese Zeitschrift 6, 129 und 163, an.

Die Bestimmungen der Brechungsindices wurden ganz in derselben Weise, wie früher vorgenommen. Es diente bei denselben ein vortreffliches Meyerstein'sches Spectrometer und als Lichtquelle eine Wasserstoffgas enthaltende Geissler'sche Röhre. Die Indices (μ_α, μ_β, μ_γ) beziehen sich somit wie früher auf die drei Hauptstreifen des Wasserstoffspectrums, von welchen der rothe α genau mit der Fraunhofer'schen Linie C, der grüne β mit F zusammenfällt, während der violette γ zwischen F und G steht. Die Wellenlängen dieser drei Linien in Luft, ausgedrückt in Zehntausendsteln des Millimeters, sind folgende:

$$\lambda_\alpha = \lambda_C = 6{,}564$$ [2])

$$\lambda_\beta = \lambda_F = 4{,}843$$

$$\lambda_\gamma = 4{,}339$$ [3]).

Als Normaltemperatur ist bei der Bestimmung der Brechungsexponenten aller Substanzen genau 20° festgehalten worden, doch hat der Verf. in den meisten Fällen auch einige Messungen ober-

1) Wir bedauern, dass der Umfang unserer Zeitschrift es nicht gestattet einen ausführlicheren Auszug dieser meisterhaften Arbeit mitzutheilen. Wir können daher nur das Studium der Originalabhandlung warm empfehlen. B.

2) In der frühern Abhandlung war für die Wellenlänge der rothen Wasserstofflinie die Zahl 6,533 genommen worden. Es hat sich seitdem herausgestellt, dass diese Linie genau mit dem Fraunhofer'schen Streifen C coïncidirt und ihr demnach die oben angegebene Wellenlänge zukommt.

3) Plücker, Pogg. Ann. 107, 497.

halb und unterhalb dieses Thermometergrades ausgeführt, um die Veränderlichkeit der Indices durch den Einfluss der Temperatur kennen zu lernen.

Von sämmtlichen Flüssigkeiten ist ferner das specifische Gewicht bestimmt worden, und zwar wesentlich nach dem von Kopp [1]) beschriebenen Verfahren unter Anwendung kleiner, 2 bis 3 Grm. Wasser fassender Fläschchen, welche einen sehr engen mit Marke versehenen Hals besassen. Die Wegnahme der Flüssigkeit bis zum Strich geschah, nachdem den Fläschchen durch Eintauchen in anfangs einige Grade über 20° erwärmtes und langsam sich abkühlendes Wasser genau diese letztere Temperatur mitgetheilt worden war. Sämmtliche der angeführten Dichtigkeitsangaben gelten für eine Temperatur von 20°, und beziehen sich auf Wasser von dem nämlichen Wärmegrade als Einheit.

Die Originalabhandlung enthält das Beobachtungsmaterial in vollem Detail. Bei sämmtlichen Substanzen, auf deren Reindarstellung grosse Sorgfalt verwandt und von welchen gewöhnlich mehre Präparate untersucht wurden, sind die Siedepunktsbestimmungen mitgetheilt. Wir übergehen die nähern Angaben, und stellen in beifolgender Tabelle bloss die bei der Temperatur 20° erhaltenen Zahlen, welche in der Folge Anwendung fanden, zusammen. Die Tabelle enthält in:

	I. Formel	II. d Dichte 20°	III. μ_α Brechungsindex.	IV. $\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	V. $P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d}\right)$
Wasser	$H_2\ O$	1,	1,33111	0,3311	5,96
Ameisensäure . .	$C\ H_2\ O_2$	1,2211	1,36927	0,3024	13,91
Essigsäure . . .	$C_2\ H_4\ O_2$	1,0514	1,36985	0,3518	21,11
Propionsäure . . .	$C_3\ H_6\ O_2$	0,9963	1,38460	0,3860	28,57
Buttersäure . . .	$C_4\ H_8\ O_2$	0,9610	1,39554	0,4116	36,22
Valeriansäure . .	$C_5\ H_{10}\ O_2$	0,9313	1,40220	0,4319	44,05
Capronsäure . . .	$C_6\ H_{12}\ O_2$	0,9252	1,41164	0,4449	51,61
Oenanthylsäure . .	$C_7\ H_{14}\ O_2$	0,9175	1,41923	0,4569	59,40
Methylalkohol . .	$C\ H_4\ O$	0,7964	1,32789	0.4117	13,17
Aethylalkohol . .	$C_2\ H_6\ O$	0,8011	1,36054	0,4501	20,70
Propylalkohol [2]) . .	$C_3\ H_8\ O$	0,8042	1,37938	0,4717	28,30
Butylalkohol . . .	$C_4\ H_{10}\ O$	0,8074	1,39395	0,4879	36,11
Amylalkohol . . .	$C_5\ H_{12}\ O$	0,8135	1,40573	0,4987	43,89

1) Ann. der Chem. u. Pharm. 94. 267. 2) Propylenhydrat.

	I. Formel	II. d	III. μ_α	IV. $\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$	V. $P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d}\right)$
Essigsaures Methyl	$C_3\ H_6\ O_2$	0,9053	1,35915	0,3967	29,36
Ameisensaures Aethyl	$C_3\ H_6\ O_2$	0,9078	1,35800	0,3944	29,18
Essigsaures Aethyl	$C_4\ H_8\ O_2$	0,9021	1,37068	0,4109	36,16
Buttersaures Methyl	$C_5\ H_{10}\ O_2$	0,8976	1,38693	0,4311	43,97
Valeriansaures Methyl	$C_6\ H_{12}\ O_2$	0,8809	1,39272	0,4458	51,71
Buttersaures Aethyl	$C_6\ H_{12}\ O_2$	0,8906	1,39404	0,4424	51,32
Ameisensaures Amyl	$C_6\ H_{12}\ O_2$	0,8816	1,39592	0,4491	52,09
Valeriansaures Aethyl	$C_7\ H_{14}\ O_2$	0,8674	1,39500	0,4554	59,20
Essigsaures Amyl	$C_7\ H_{14}\ O_2$	0,8574	1,40168	0,4685	60,90
Valeriansaures Amyl	$C_{10}\ H_{20}\ O_2$	0,8581	1,40978	0,4775	82,14
Aldehyd	$C_2\ H_4\ O$	0,7810	1,32975	0,4222	18,58
Valeral	$C_5\ H_{10}\ O$	0,7995	1,38614	0,4830	41,54
Aceton	$C_3\ H_6\ O$	0,7931	1,35715	0,4503	26,12
Aethyl-Aether . .	$C_4\ H_{10}\ O$	0,7166	1,35112	0,4900	36,26
Essigsäure-Anhydrid	$C_4\ H_6\ O_3$	1,0836	1,38832	0,3584	36,56
Aethylen-Alkohol	$C_2\ H_6\ O_2$	1,1092	1,42530	0,3834	23,77
Zweifach essigs. Aethyl.	$C_6\ H_{10}\ O_4$	1,1583	1,41932	0,3620	52,85
Glycerin	$C_3\ H_8\ O_3$	1,2615	1,47063	0,3731	34,32
Milchsäure . . .	$C_3\ H_6\ O_3$	1,2427	1,43915	0,3534	31,81
Phenylsäure . . .	$C_6\ H_6\ O$	1,0722	1,54447	0,5078	47,73
Bittermandelöl . .	$C_7\ H_6\ O$	1,0474	1,53914	0,5147	54,56
Salicylige Säure . .	$C_7\ H_6\ O_2$	1,1693	1,56467	0,4829	58,91
Methylsalicylsäure .	$C_8\ H_8\ O_3$	1,1824	1,53019	0,4484	68,16
Benzoësaures Methyl	$C_8\ H_8\ O_2$	1,0882	1,51158	0,4701	63,94
Benzoësaures Aethyl	$C_9\ H_{10}\ O_2$	1,0491	1,50104	0,4776	71,64

Die Emanationstheorie hatte, wie bekannt, eine Relation zwischen Brechungsindex n und Dichte d unter dem als *specifisches Brechungsvermögen* bezeichneten Ausdruck: $\frac{n^2 - 1}{d}$ gegeben. Diese Formel ist seit langer Zeit vielfach angewandt, aber auch oft wieder verworfen.

Aus den Untersuchungen von Biot und Arago, sowie von Dulong über das Brechungsvermögen der Gase liess sich anderseits ableiten, dass auch direct die Ueberschüsse der Brechungsexponenten über die Einheit den Dichtigkeiten proportional gesetzt werden können[1], also die Formel $\frac{n - 1}{d}$ den Beobachtungen ebenso gut entspricht als die erst angegebene. Dale und Glad-

1) Beer, höhere Optik S. 35.

stone haben diesen letztern Ausdruck auf flüssige Substanzen angewandt; sie zeigen in einer neuern Arbeit[1]), dass die Grösse $A^2 - 1$ nicht genau in demselben Verhältniss unter dem Einfluss der Temperatur sich ändert wie die Dichte, dagegen die Formel $\frac{n-1}{d}$ viel constantere Quotienten liefert.

Obgleich des Verf.'s Messungen sich nur innerhalb geringer Temperaturgränzen bewegen, so sprechen sie doch wie aus den mitgetheilten Tabellen hervorgeht, unverkennbar für die grössere Gültigkeit der Formel $\frac{n-1}{d}$.

Der Verf. bleibt daher bei der Formel $\frac{n-1}{d}$ für das *specifische Brechungsvermögen* stehen, und wendet bei den nachstehenden Untersuchungen noch eine weitere Formel an, nämlich das Product aus Atomgewicht P und specifischem Brechungsvermögen: $P\left(\frac{n-1}{d}\right)$ welches mit dem Namen *molekulares Brechungsvermögen* oder kürzer *Refractionsaequivalent* bezeichnet werden kann. Der entsprechende Ausdruch $P\left(\frac{n^2-1}{d}\right)$ ist schon früher von Berthelot[2]) und nachher von Schrauf[3]) mit Einführung des Refractionscoëfficienten A benutzt, und von letzterem ebenfalls Refractionsäquivalent genannt worden.

Isomere Körper. Zu einer sichern Entscheidung der Frage war offenbar das bisher vorhandene Beobachtungsmaterial noch zu ungenügend. Man weiss nicht ob die manchmal sehr beträchtlichen Differenzen, die im specifischen Brechungsvermögen isomerer Körper erhalten wurden, blossen Beobachtungsfehlern, herrührend von Unreinheit der Substanz, zuzuschreiben sind, oder in der Natur der Sache liegen. Um über die Gränze der Unsicherheit ein Urtheil zu gewinnen hat der Verf. daher von den meisten Verbindungen mehrere Präparate untersucht, und hierbei hat sich ergeben, dass die Differenzen, welche ein und derselbe Körper im

1) Phil. Transact. 1863, 317.
2) Ann. de chim. et phys. T. 48, 342.
3) Pogg. Ann. Bd. 119, 461.

specifischen Brechungsvermögen $\frac{\mu_\alpha - 1}{d}$ zeigte, nie den Werth 0,004 überstiegen, selbst in dem Falle nicht, wo entschieden unvollkommen reine Substanzen in Vergleichung gezogen wurden. Stellt man dagegen die von verschiedenen Beobachtern für die nämliche Verbindung erhaltenen Resultate zusammen, so ergeben sich allerdings beträchtlichere Unterschiede in der Grösse $\frac{\mu - 1}{d}$ die z. B. bei Alkohol den Werth 0,0114 erreichen.

Metamere und polymere Verbindungen finden sich unter den untersuchten Substanzen, namentlich den zusammengesetzten Aethern eine ziemliche Anzahl.

Es zeigt sich zunächst dass metamere Körper, trotzdem dieselben oft erheblich verschiedene Brechungsexponenten und Dichten besitzen, doch in ihrem specifischen Brechungsvermögen sich einander meist sehr nähern. Wenn also die Gruppirung der Atome auf das Brechungsvermögen einen Einfluss hat, so kann dieser nur ein geringer seyn.

Bei den polymeren Substanzen ergiebt sich, dass während Brechungsindex und Dichte für die Verdoppelung der C, H und O-Atome sich vermehren, dass specifische Brechungsvermögen dagegen in allen Fällen eine kleine Verminderung erfährt. Die Refractionsäquivalente polymerer Körper werden daher nicht genau in multipelm Verhältnisse zu einander stehen.

Die Frage, ob gleiche procentische Zusammensetzung auch vollkommen gleiches specifisches Brechungsvermögen bedinge, lässt sich noch auf eine andere Weise prüfen. Wenn alle chemische Gruppirung der Atome in einer Substanz wegfällt, dann kann eine solche als eine blosse Mischung betrachtet werden. Es lassen sich nun leicht Flüssigkeiten von der procentischen Zusammensetzung einer bestimmten chemischen Verbindung durch Mischen von zwei oder mehren andern Substanzen in gewissem Aequivalentverhältniss darstellen. Zeigt ein solches Gemenge dasselbe specifische Refractionsvermögen wie die wirkliche chemische Verbindung, so ist offenbar bloss das Mischungsverhältniss der Elemente, nicht aber die verschiedene Lagerung der Atome, auf die optischen Eigenschaften von Einfluss.

Flüssigkeiten der erwähnten Art sind erstens möglich bei homologen Reihen, indem eine Mischung zweier entfernter Glieder die Zusammensetzung eines dazwischen liegenden haben kann, z. B.

1 Aeq. Essigsäure + 1 Aeq. Buttersäure = 2 Aeq. Propions.

$C_2H_4O_2 + C_4H_8O_2 = 2(C_3H_6O_2)$.

Ferner:

1 Aeq. Propionsäure + 1 Aeq. Wasser

$C_3H_6O_2 + H_2O = C_3H_8O_3$ Glycerin

1 Aeq. Aethylalkohol + 1 Aeq. Ameisens.

$C_2H_6O + CH_2O_2 = C_3H_8O_3$

1 Aeq. Methylalkohol + 1 Aeq. Essigsäure

$CH_4O + C_2H_4O_2 = C_3H_8O_3$.

Und endlich kann dargestellt werden:

1 Aeq. Bittermandelöl + 1 Aeq. Ameisensäure Methylsalicyls.

$C_7H_6O + CH_2O_2 = C_8H_8O_3$.

Der Verf. hat diese Mischungen nach den angegebenen Aeq.-Verhältnissen dargestellt und ihre Brechungsindices, sowie die specifischen Gewichte bei der Temperatur 20⁰ bestimmt. Es ergaben sich dabei folgende Zahlen (Tab. II), welche mit den Beobachtungen für die wirklichen chemischen Verbindungen, deren Zusammensetzung das Gemenge hat sowie für dessen Componenten in Vergleichung gestellt sind.

Tabelle II z. B.

	d	$P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d}\right)$
1 Aeq. Essigsäure	1,0514	
1 Aeq. Buttersäure	0,9610	
Mischung	0,9930	28,69
Propionsäure	0,9968	28,57

Das specifische Brechungsvermögen und somit auch das Refractionsäquivalent der chemischen Verbindungen fällt in überraschendem Grade zusammen mit demjenigen der gleich zusammengesetzten Gemenge. Diess ist am auffallendsten bei den Glycerinmischungen.

Doch tritt in allen Fällen eine gewisse, wenn auch nur kleine Differenz zwischen dem specifischen Brechungsvermögen der Mischung und Verbindung auf, indem bei der erstern die Zahlen

constant etwas grösser sind als bei der letztern [1]). Eine vollständige Identität findet also in obiger Beziehung nicht statt, wohl aber stets eine grosse Annäherung.

Es ergiebt sich somit auch bei diesen Flüssigkeiten, wie früher bei den eigentlichen isomeren Substanzen, dass das specifische Brechungsvermögen hauptsächlich bedingt ist durch das Aequivalentverhältniss der Elemente, die Atomgruppirung dagegen nur einen geringen Einfluss auf dasselbe ausübt. Dass ein solcher aber dennoch in gewissen Fällen vorhanden ist, geht aus den Untersuchungen über homologe Reihen hervor.

Homologe Reihen. Aus den mitgetheilten Beobachtungen ergiebt sich, dass:

1) Das specifische Brechungsvermögen sich stets mit dem Steigen der Reihe vergrössert. Die Differenzen für das Increment GH_2 bleiben sich nicht gleich, sondern werden um so kleiner, je mehr die Zahl der G und H-Atome in den Gliedern wächst.

2) Das Refractionsäquivalent $P\left(\frac{\mu_\alpha - 1}{d}\right)$ nimmt in allen Fällen für die Zusammensetzungsdifferenz GH_2 um eine ziemlich gleich bleibende Grösse zu. Für diese kann im Mittel die Zahl 7,60 gesetzt werden.

Anstatt Reihen von Körpern zu bilden, deren chemische Formeln um GH_2 von einander abweichen, kann man auch solche von andern Zusammensetzungsdifferenzen combiniren, und erhält auch hier in den Refractionsäquivalenten wieder bestimmte Unterschiede. Es tritt dabei aber meist der Fall ein, dass Substanzen zusammen gelangen, die obgleich in ihren empirischen Formeln die nämliche Differenz zeigend, doch durchaus nicht homolog sind, sondern in sehr verschiedenen chemischen Beziehungen zu einander stehen. Bei solchen Zusammenstellungen ist es nun oft möglich, bis zu einem gewissen Grade mit Bestimmtheit einen Einfluss der ungleichartigen chemischen Constitution der Körper auf das Licht nachzuweisen, und zwar mit Hülfe der Formel $P\left(\frac{n-1}{d}\right)$. Man

1) Bei Anwendung der Formel $\frac{n^2-1}{d}$ statt der oben benutzten ergeben sich ganz die nämlichen Resultate.

erkennt nämlich, dass Körper von gleicher Zusammensetzungsdifferenz nur dann in den Refractionsäquivalenten einen ganz übereinstimmenden Unterschied zeigen, wenn sie stets in derselben chemischen Relation zu einander sich befinden. Die Ursachen der Uebereinstimmung oder Abweichung in den betreffenden Zahlen werden klar, sowie man rationelle chemische Formeln zu Grunde legt, und zwar geben hierbei die typischen vollkommenen Aufschluss.

Unter dem vorhandenen Beobachtungsmaterial befinden sich z. B. mehre Verbindungen, deren empirische Formeln die Differenz CH_2O zeigen. Dieselben lassen sich in drei Gruppen eintheilen, in denen je in zwei Körper, wie aus ihren typischen Formeln hervorgeht, in analogem chemischen Verhältnisse zu einander stehen. Vergleicht man die Differenzen in den Refractionsäquivalenten, so stellen sich dieselben als beinahe vollkommen identisch heraus bei Körpern von der gleichen Gruppe; zwischen den verschiedenen Gruppen bemerkt man dagegen, wenn auch nur kleine, doch unverkennbar hervortretende Unterschiede.

Wie wir früher gesehen haben, besitzen isomere Verbindungen nahe übereinstimmende Refractionsäquivalente, sie werden daher einander in Bezug auf die eben angeführten Verhältnisse ersetzen können. Substituirt man z. B. in der Tabelle bei der Reihe der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ ein Glied, durch eine mit demselben isomere Aetherart, so zeigt diese doch mit den angränzenden Gliedern im Refractionsäquivalent wieder ungefähr die Differenz 7,6 für CH_2. In der Tabelle sieht man, dass Aceton und Buttersäure dieselbe Differenz für CH_2O geben, wie Aldehyd und Propionsäure oder Valeral und Capronsäure, obschon die chemische Relation zwischen den zwei erstern Körpern nicht ganz genau die nämliche ist, wie bei den beiden andern Paaren. An der Stelle des Acetons $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}$ müsste Propylaldehyd $\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}$ stehen; die chemische Constitution dieser zwei mit einander isomeren Körper ist indess eine ähnliche, sie gehören beide dem Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ an, und so werden ihre Refractionsäquivalente so nahe übereinstimmen, dass eine gegenseitige Vertretung möglich ist. Bis zu einem gewissen Grade übt also die verschiedene Atomlagerung keinen merklichen Einfluss auf die angeführten Beziehungen, nämlich dann, wenn die

einander ersetzenden isomeren Substanzen sich auf den nämlichen chemischen Typus beziehen; sie äussert sich aber, wie die Tabelle zeigt sogleich, sowie das typische Verhältniss zweier Körper gegenseitig ein anderes wird.

Ganz die nämlichen Erscheinungen lassen sich noch vielfach erkennen, wenn man Körper von gleichen chemischen Formeldifferenzen zusammenstellt, falls nur die Beobachtungen die nöthige Genauigkeit besitzen. Von solchen Betrachtungen führt der Verf. als die am meisten Interesse darbietenden noch diejenigen an, welche sich auf die Ermittelung der Refractionsäquivalente der Elemente Є, H, Ө selbst beziehen.

Betrachtet man zunächst die Körper, welche sich durch 1 Atom Є von einander unterscheiden, Methylalkohol u. Aldehyd, Weingeist u. Aceton, so ergiebt sich Folgendes: Dichte und auch in den meisten Fällen der Brechungsexponent, nehmen für das Zutreten des Kohlenstoffatoms um eine geringe Grösse ab. Das specifische Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$ zeigt keine Regelmässigkeit, es erleidet bald eine kleine Vermehrung bald Verminderung. Bestimmte Beziehungen treten dagegen in den Refractionsäquivalenten hervor, indem sich ergiebt, dass dieselben für den Zuwachs an 1 Atom Є bei jeder Gruppe um einen stets sehr nahe übereinstimmenden Werth zunehmen.

Körper, welche in ihrer Zusammensetzung um 2 Atome H sich unterscheiden, lassen erkennen, dass für das Zutreten dieses Elements sich Dichte, Brechungsexponent und specifisches Brechungsvermögen stets erhöhen, und ebenso im Refractionsäquivalent eine bestimmte Vermehrung eintritt.

Ein Zuwachs von 1 Atom Ө bewirkt endlich stets eine Vergrösserung der Dichte und des Brechungsexponenten, dagegen eine Verminderung des specifischen Brechungsvermögens. Das Refractionsäquivalent nimmt auch hier um Werthe zu, welche bei den verschiedenen Gruppen von Körpern sich einander sehr nähern.

Weiter benutzbare Resultate liefert bei diesen Zusammenstellungen das Refractionsäquivalent $P\left(\frac{n-1}{d}\right)$. Es zeigt dasselbe für das Zutreten jedes Elementes stets eine bestimmte Vergrösserung,

die aber wie sich leicht nachweisen lässt, wieder beeinflusst wird von der chemischen Constitution der Substanzen. Man erkennt nämlich, dass je zwei Körper, welche sich um ein gleiches Atom unterscheiden, stets dann eine beinahe vollkommen identische Differenz im Refractionsäquivalente zeigen, wenn die chemischen Typen von welchen sich dieselben ableiten, gegenseitig immer die nämlichen bleiben. So ergiebt sich z. B. in Bezug auf die 1 At. Ɠ entsprechenden Differenzen im Refractionsäquivalent, dass diese den übereinstimmenden Werth 5,41 bis 5,43 annehmen, wenn die beiden Körper einatomig sind, und der eine davon sich stets auf den Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, der andere auf den Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$ bezieht. Z. B.:

$\left.\begin{matrix}\text{Ɠ}H_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ Methylalkohol $\left.\begin{matrix}\text{Ɠ}_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}$ Aldehyd. u. s. w.

Die Differenz wird dagegen sogleich eine andere (4,75 bis 4,80) bei Combination von einatomigen mit zweiatomigen Verbindungen, welche folgenden beiden Typen angehören. Z. B.:

$\left.\begin{matrix}\text{Ɠ}_3H_4\Theta''\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Milchsäure $\left.\begin{matrix}\text{Ɠ}_2H_3\Theta\\\text{Ɠ}_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ Essigsäureanhydrid.

Aehnliche Beziehungen lassen sich in Bezug auf die Wasserstoff- und Sauerstoffdifferenzen nachweisen; auch hier sieht man, dass bei Vergleichung bloss einatomiger Verbindungen untereinander stets etwas andere Zahlen für die Refractionsäquivalente der Elemente resultiren, als wenn diese durch Zusammenstellung von einatomigen mit mehratomigen Körpern abgeleitet werden.

Von den obigen Verhältnissen zeigen in allen Fällen eine geringe Abweichung die mit starkem Brechungs- und Zerstreuungsvermögen begabten Flüssigkeiten, wie Bittermandelöl, salicylige Säure u. s. w. Hier ist es der Einfluss der Dispersion, welcher die Störung veranlasst, und in der That kann dieselbe schon sehr verringert werden, wenn bei den Rechnungen statt des Brechungsexponenten (μ_α) der Refractionscoëfficient A der Cauchy'schen Formel $\mu = A + \frac{B}{\lambda^2}$ zu Grunde gelegt wird. Ganz verschwinden indess auch hierbei die Unregelmässigkeiten nicht, was erklärlich ist, da auf diese Substanzen, wie in der ersten Abhandlung er-

wählt, die Cauchy'sche Formel sich nicht mehr in genügendem Grade anwenden lässt.

Refractionsäquivalente der Elemente. Aus den in der Tabelle gegebenen Zusammenstellungen haben sich Zahlen ableiten lassen, die man als die Refractionsäquivalente, welche den Elementen Ꞓ, H und Θ in ihren flüssigen ternären Verbindungen zukommen, betrachten kann. Bei jedem Elemente ergaben sich für gewisse Gruppen seiner Verbindungen constante Werthe, die nicht modificirt wurden durch die Atomzahl der übrigen Elemente, welche mit demselben verbunden waren. So resultirte z. B. für den Kohlenstoff in einatomigen Körpern übereinstimmend die Zahl 5,4, gleichgültig aus welchen Ꞓ, H und Θ-haltigen Verbindungen dieselbe berechnet wurde. Dagegen zeigte sich ein Einfluss der chemischen Constitution, in der Art, dass man annehmen muss, dass die Refractionsäquivalente der Elemente Ꞓ, H, Θ in einatomigen Verbindungen etwas andere Werthe besitzen als in mehratomigen.

Sieht man ab von diesem Einfluss der chemischen Constitution, welcher immerhin nur ein sehr geringer ist, und nimmt ausserdem bloss auf die schwächer brechenden Körper Rücksicht, so bewegen sich die gefundenen Refractionsäquivalente für 1 Atom Ꞓ, H, Θ zwischen folgenden Gränzen:

	Mittel
Ꞓ = 4,75 bis 5,48	5,09
H = 1,06 bis 1,38	1,20
Θ = 2,45 bis 3,24	2,85

Mit diesen übereinstimmende Werthe lassen sich noch auf folgendem Wege erhalten:

Aus den frühern Betrachtungen über homologe Reihen hat sich ergeben, dass der Zusammensetzungsdifferenz nꞒH₂ ein mittlerer Unterschied von n7,60 im Refractionsäquivalente entspricht.

Zieht man zunächst von den Refractionsäquivalenten der Säuren $Ꞓ_n H_{2n} Θ_2 = nꞒH_2 + Θ_2$ die Werthe für nꞒH₂ ab, so bleibt als Rest für $Θ_2$ im Mittel die Zahl 6,00, also Θ = 3,00.

Das Refractionsäquivalent des Wasserstoffs ergiebt sich indem von den Refractionsäquivalenten der Alkohole $Ꞓ_n H_{2n+2} Θ = nꞒH_2 + H_2 + Θ$ die Werthe für $nꞒH_2 + Θ$ abgezogen werden. Es resultirt im Mittel $H_2 = 2,60$, oder $H = 1,30$.

Die Differenz $CH_2 - H_2 = 7,60 - 2,60$ liefert endlich das Refractionsäquivalent für $C = 5,00$.

Für die Folge behält der Verf. die auf dem letztern Wege festgestellten Refractionsäquivalente bei, nämlich:

$$C = 5,00$$
$$H = 1,30$$
$$\Theta = 3,00$$

Es fragt sich nun, wie diese Zahlen sich verhalten zu den Refractionsäquivalenten, welche den Elementen in ihrem freien Zustande angehören. Leider sind aber die vorhandenen, zu deren Berechnung erforderlichen Beobachtungen, namentlich in Bezug auf den Diamanten, noch zu wenig sicher, um dieselben genau feststellen zu können. Benutzt man folgende Daten:

Diamant: $\mu_{roth} = 2,434$ (Schrauf); $d = 3,55$; $P = 12$;

Wasserstoff: $\mu = 1,000138$ (Dulong); $d = 0,06927$ (Regnault); $P = 1$;

Sauerstoff: $\mu = 1,000272$ (Dulong); $d = 1,10561$ (Regnault); $P = 16$;

so ergiebt sich, wenn die specifischen Gewichte der beiden Gase durch Division mit 773 auf Wasser als Einheit bezogen werden, das Refractionsäquivalent $P\left(\frac{n-1}{d}\right)$ von:

$$C = 4,85$$
$$H = 1,54$$
$$\Theta = 3,04.$$

Wie man sieht findet eine überraschende Annäherung dieser Zahlen an die Obigen statt, und es scheint demnach dass die Elemente C, H und Θ in ihren Verbindungen ganz die nämlichen Refractionsäquivalente und demnach auch dasselbe specifische Brechungsvermögen besitzen, wie im freien Zustande.

Berechnung der Brechungsexponenten C, H, Θ*-haltiger Körper aus denjenigen ihrer Bestandtheile.* Der Verf. behandelt zunächst die Berechnung der Brechungsexponenten von Mischungen und zeigt, dass die bekannte, zuerst von Biot und Arago bei den Gasen angewandte Formel:

$$\frac{N^2-1}{D}P = \frac{n^2-1}{d}p + \frac{n_1^2-1}{d_1}p_1 + \ldots$$

wo N der Brechungsindex, D die Dichte und P das Gewicht der Mischung, ferner $n n_1 \ldots$; $d d_1 \ldots$; $p p_1 \ldots$ die entsprechenden Werthe für die Bestandtheile bedeuten, bei Veränderung in:

$$\frac{N-1}{D}P = \frac{n-1}{d}p + \frac{n_1-1}{d_1}p_1 + \ldots \quad \text{(I)}$$

mit den Beobachtungen in einer sehr vollständigen Weise in Uebereinstimmung steht.

Wie wir früher gesehen haben, ist das specifische Brechungsvermögen einer aus Ꞓ, H und Θ bestehenden Verbindung wesentlich bloss abhängig von der durch die empirische Formel ausgedrückten Zusammensetzung derselben; der Einfluss der chemischen Constitution erwies sich als ein verhältnissmässig sehr geringer. Es ist daher erlaubt, die für die Mischungen gefundenen Regeln auch auf die chemischen Verbindungen überzutragen, und zu versuchen die Brechungsindices derselben aus den Elementen abzuleiten.

Ist die Zusammensetzung einer chemischen Verbindung durch eine empirische Formel ausgedrückt, so ergiebt sich bekanntlich das Gewichtsverhältniss der Elemente durch Multiplication der Atomgewichte $g g_, g_{,,} \ldots$ derselben mit der Zahl $m m_, m_{,,} \ldots$ der Atome. Die frühere Gleichung (I) wird daher:

$$\frac{N-1}{D}P = \frac{n-1}{d}gm + \frac{n_,-1}{d_,}g_,m_, + \frac{n_{,,}-1}{d_{,,}}g_{,,}m_{,,} + \ldots \quad \text{(II)}$$

wo $P = gm + g_,m_, + g_{,,}m_{,,}$ das Atomgewicht der Verbindung darstellt.

Die Producte aus specifischem Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}$ und Atomgewicht, also die Werthe:

$$\frac{N-1}{D}P = R;\ \frac{n-1}{d}g = r;\ \frac{n_,-1}{d_,}g_, = r_, \quad \text{usw.}$$

haben wir früher als Refractionsäquivalente bezeichnet. Sind diese für die verschiedenen Elemente festgestellt, so hat man daher zur Berechnung des Refractionsäquivalents R einer Verbindung, welche aus m Atomen eines ersten Elements, $m_,$ Atomen eines zweiten und $m_{,,}$ Atomen eines dritten besteht, einfach die Gleichung:

$$R = mr + m_,r_, + m_{,,}r_{,,}$$

d. h. das Refractionsäquivalent einer Verbindung wird erhalten durch Bildung der Summe der Refractionsäquivalente der sie constituirenden Atome. Es berechnet sich also das Refractionsäquivalent auf dieselbe Weise wie das chemische Aequivalent.

Für die drei Elemente Є, H, Θ wurden im vorhergehenden Kapitel die Refractionsäquivalente in Bezug auf den Brechungsindex μ_α ermittelt, und es ergaben sich dabei folgende Zahlen, welche nachstehend mit den Atomgewichten, die ihnen zu Grunde liegen, zusammengestellt sind:

	Atomgewicht.	Refractionsäquivalent.
Є	12	5,00
H	1	1,30
Θ	16	3,00

Ist auf diese Weise das Refractionsäquivalent R einer Verbindung ermittelt worden, so leitet sich, wenn die Dichte D und das Atomgewicht P derselben bekannt sind, der Brechungsindex n ab aus:

$$n = 1 + \frac{R}{P} D.$$

Mittelst der obigen drei sehr einfachen Zahlen lassen sich für eine Menge aus Є, H und Θ bestehender flüssiger Verbindungen die Brechungsindices bezogen auf die rothe Wasserstofflinie mit sehr befriedigender Annäherung berechnen, und zwar passen die gegebenen Constanten sowohl auf ein- als auch mehratomige Verbindungen; der Einfluss der chemischen Constitution bleibt also unberücksichtigt. Bloss auf stark lichtbrechende Substanzen können, wie aus früher angegebenen Gründen folgt, dieselben nicht mehr angewandt werden.

In der nachfolgenden Tabelle III sind für einige Körper die Brechungsexponenten aus der chemischen Zusammensetzung abgeleitet. Die Tabelle enthält nächst der für die Substanz ermittelten Dichte d das berechnete Refractionsäquivalent zusammengestellt mit dem aus den Beobachtungen abgeleiteten, und ferner den berechneten Brechungsindex in Parallele mit dem gefundenen:

Tabelle III z. B.

	Formel	$P\left(\frac{\mu_a-1}{d}\right)$ berechnet	$P\left(\frac{\mu_a-1}{d}\right)$ beobachtet	μ_a berechnet	μ_a beobachtet
Methylalkohol	$C\ H_4\ O$	13,20	13,17	1,328	1,328
Aethylalkohol	$C_2\ H_6\ O$	20,80	20,70	1,362	1,361
Ameisensäure	$C\ H_2\ O_2$	13,60	13,91	1,361	1,369
Essigsäure	$C_2\ H_4\ O_2$	21,20	21,11	1,371	1,370
Aldehyd	$C_2\ H_4\ O$	18,20	18,58	1,326	1,330
Aceton	$C_3\ H_6\ O$	25,80	26,12	1,353	1,357

Ueber das Verwitterungs-Ellipsoid wasserhaltiger Kristalle[1]).

Von Dr. *Carl Pape* in Göttingen.

Der Verfasser hat die regelmässigen Verwitterungsfiguren, welche sich bei einer zweckmässigen Einleitung der Verwitterung auf den Flächen wasserhaltiger Kristalle zeigen, zum Gegenstande einer grösseren Untersuchung gemacht und die ersten Resultate derselben in dem obigen Aufsatze mitgetheilt.

Es hat sich ergeben, dass die sehr scharf begrenzten, vollkommen symmetrischen Verwitterungsflecke im Allgemeinen elliptische Form haben und mit ihren Axen stets nach Richtungen von kristallographisch ausgezeichneter Bedeutung ausgebildet sind. Bei verschiedener absoluter Grösse der Flecke ist das Verhältniss ihrer Axen auf derselben und kristallographisch gleichwerthigen Flächen konstant, es ist aber für ungleichwerthige Flächen verschieden. Die Beobachtung der Erscheinung an Kristallen der verschiedenen Systeme hat übereinstimmende Resultate ergeben.

Wenn man davon ausgeht, dass die Trennung des Wassers von dem bei der Verwitterung zurückbleibenden Salze in der Richtung am schwierigsten sein werde, in welcher der Kristall vorzugsweise ausgebildet ist und von der man annehmen kann, dass

1) „Nachrichten v. d. kgl. Gesellsch. d. Wissensch. in Göttingen", 1865, 68; mit neueren Angaben des Verf.

in ihr bei der Bildung des Kristalls die grösste Kraft gewirkt hat und der Zusammenhang der stärkste ist, so würde die Verwitterung am schnellsten in der kleineren, am langsamsten in der grösseren Kristallaxe fortschreiten. Bezieht man die Kristallformen auf rechtwinklige Axen, so besitzt man in denselben Grössen, durch die man nach Richtung und Grösse sich die Maxima und Minima der bei der Kristallbildung thätig gewesenen Kräfte ausgedrückt vorstellen kann. Bei der Annahme, dass die Verwitterung von einem Punkte aus im Inneren des Kristalls möglich wäre, müsste die verwitterte Masse zu irgend einer Zeit von einer symmetrisch gebildeten Oberfläche umschlossen sein, deren Mittelpunkt der Verwitterungspunkt wäre und deren Axen in die Richtung der Kristallaxen fielen. Die Verwitterungsfiguren würden dann Schnitte dieser Oberfläche mit den Kristallflächen sein.

Die Analogie mit anderen physikalischen Eigenschaften der Kristalle läst die Annahme, dass die Oberfläche ein Ellipsoid sei, am einfachsten erscheinen. Die Flecke müssten hiernach im Allgemeinen Ellipsen sein, nur auf den den Kreisschnitten parallelen Flächen würden Kreise erscheinen. Bei den Kristallen des 4gl. und 6gl. Systemes würden ebenso auf den Endflächen Kreise beobachtet werden müssen, weil hier das Ellipsoid ein um die Hauptaxe gebildetes Rotationsellipsoid sein müsste. Im regulären Systeme müsste die Oberfläche eine Kugel sein und auf allen Flächen Kreise auftreten.

Beobachtungen am regulären Chromalaun, dem 4gl. Blutlaugensalze, am 2 u. 2gl. Zinkvitriol und unterschwefelsauren Natron, am 2 u. 1gl. Glaubersalze, Eisenvitriol und unterschwefligsauren Natron, dem 1 u. 1gl. Kupfervitriol und verschiedenen anderen Salzen haben die Ansicht in der angedeuteten Weise bestätigt. Dabei hat sich ergeben, dass das Verwitterungsaxensystem stets mit dem rechtwinkligen kristallographischen Axensysteme zusammenfällt.

Die Beobachtungen am 2 u. 1gl. Eisenvitriole sind zunächst zu einer strengen Prüfung der aufgestellten Ansicht benutzt, da dies Salz wegen seines Flächenreichthumes und das System desselben wegen seiner grossen Allgemeinheit sich besonders dazu zu eignen schien. Es ist auf ein rechtwinkliges Axensystem bezogen,

bei dem die eine Axe (*B*) die senkrechte Verbindungslinie der stumpfen Kanten des gewöhnlich beobachteten rhombischen Prismas ist und die beiden anderen in der Ebene der beiden scharfen Prismenkanten so liegen, dass eine derselben (*C*) mit der Normale der hinteren schiefen Endfläche zusammenfällt. Die Kristallformen erscheinen bei dieser Anordnung in ihren Haupttheilen als parallelflächige Hemiedrie des 2 u. 2gl. Systemes. Wird die Normale der hinteren schiefen Endfläche zur Hauptaxe gewählt und nimmt man die Parameter des Kristalls *A* : *B* : *C* = 0,2795 : 0,3295 : 1 an, so sind die beobachteten Formen: 1) die zweigliedrigen 111, 124 (das rhomb. Hauptprisma), 122 und 023; 2) die eingliedrigen 101, 104, 102 (basische Endfläche), 904, 010 und 001.

Zahlreiche Beobachtungen haben ergeben, dass das Axenverhältniss der Flecke auf derselben und parallelen Flächen konstant ist. Auf den Flächen der Zone [ovo] und [uoo] lässt sich stets durch eine der Axen und die Flächennormale eine der Kristallaxe *C* parallele Ebene legen; auf der Fläche (001) sind die Axen den Kristallaxen *A* und *B* parallel. Dies zeigt, dass die Axen der Oberfläche mit den Kristallaxen zusammenfallen. Bestätigt wird dies ferner durch die Gleichheit des Axenverhältnisses auf zwei gleichwerthigen nicht parallelen Flächen, deren Kante in der Ebene *AC* oder *BC* liegt, z. B. (124) und ($\bar{1}$24).

Auf den genannten zehn Formen sind folgende Werthe für das Axenverhältniss der Verwitterungsfiguren beobachtet [1]: 1) 111 : 1,433, 2) 124 : 1,429, 3) 122 : 1,509, 4) 023 : 1,480, 5) 101 : 1,344, 6) 104 : 1,102, 7) 102 : 1,271, 8) 904 : 1,400, 9) 001 : 1,158, 10) 010 : 1,601. Die Beobachtungen auf 001 und 010 geben direkt das Verhältniss der Axen der Oberfläche *a*:*b* = 1,158 und bez. *a*:*c* = 1,601. Die Fläche (904) ist der Ebene *bc* fast parallel, giebt also den Werth *b*:*c* fast direkt; derselbe stimmt mit dem aus den Beobachtungen auf 001 und 010 berechneten Werthe.

1) Die Abweichungen zwischen einzelnen der hier und in der oben angeführten Abhandlung gegebenen Zahlen erklärt sich durch eine nachträgliche wesentliche Vermehrung der Beobachtungen. Der Verfasser hat die Absicht, in seiner bald erscheinenden grösseren Arbeit über die vorliegende Untersuchung näher auf diesen Punkt einzugehen.

Um zu prüfen, ob die Annahme eines Verwitterungsellipsoides gerechtfertigt sei, sind nach Einführung desselben die Axen der Oberfläche aus den Beobachtungen auf den Flächen der Zonen [ovo] und [uoo] berechnet und mit den auf 010 und 904 beobachteten Werthen $a = 1{,}601$, $b = 1{,}407$ verglichen. Ferner sind umgekehrt aus diesen Werthen für a und b unter derselben Annahme die Axenverhältnisse auf den Flächen von 111, 124 und 122 berechnet und mit den darauf beobachten Werthen verglichen.

Für $c = 1$ ergiebt sich im ersteren Falle bei der Kombination der Beobachtungen z. B. auf 102 und 010 : $b = 1{,}371$, auf 101 und 010 : $b = 1{,}375$, auf 904 und 010 : $b = 1{,}407$, auf 904 und 023 : $a = 1{,}556$, auf 101 und 023 : $a = 1{,}553$, $b = 1{,}375$, auf 001 und 904 : $a = 1{,}630$, auf 010 und 104 : $b = 1{,}352$. — Im anderen Falle berechnet sich das Axenverhältniss auf 111 zu 1,462, auf 124 zu 1,446, auf 122 zu 1,514.

Die hiernach stattfindende Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung berechtigt zu der Annahme eines Ellipsoides. Die vorhandenen kleinen Abweichungen liegen noch innerhalb der Fehlergrenze. Eine weitere Bestätigung findet die Annahme eines Ellipsoides dadurch, dass nach den Beobachtungen ein Kreisschnitt möglich ist. Die Ebene desselben würde für $a : b : c = 1{,}601 : 1{,}407 : 1$ parallel der Axe b gegen (001) unter $154^0 13'$ geneigt sein müssen, also die Kante zwischen (001) und (104) abstumpfen. Die grössten und kleinsten Axen auf (001) und (104) sind entgegengesetzt gerichtet, damit ist also die Möglichkeit des Kreisschnittes an dieser Stelle durch die Beobachtung erwiesen.

Zu dem gleichen Resultate führen die neueren Beobachtungen des Verfassers am 2 und 2gl. Zinkvitriol. Die Parameter desselben sind: $A : B : C = 0{,}9804 : 1 : 0{,}5631$. Auf den folgenden Formen konnten die Axenverhältnisse der Flecke beobachtet werden: 1) 111 : 1,139, 2) 110 : 1,323 3) 010 : 1,240, 4) 101 : 1,202, 5) 011 : 0,941. Auf den Flächen von 110 und 010 ist die grössere Axe der Krystallaxe C parallel. Auf 101 liegt die grössere, auf 011 die kleinere Axe mit der Flächennormale und der Axe C in einer Ebene, und bei den genannten Formen sowohl wie bei 111 ist das Axenverhältniss auf den einzelnen Flächen konstant und auch dasselbe auf nicht parallelen Flächen derselben Form, so dass

auch hier die Axen der Verwitterungsoberfläche mit den Kristallaxen zusammenfallen. Die Beobachtung auf 010 giebt direkt $c : a$ und, für $a = 1$, $c = 1,240$. Mit diesen Werthen ergiebt sich b aus den Beobachtungen auf 110 : 0,8918, auf 101 : 0,8708 auf 011 : 0,8878, im Mittel also $b = 0,8835$. Es ist also $a : b : c = 1 : 0,8835 : 1,240$; damit berechnet sich für das Axenverhältniss auf 111 der Werth 1,060 statt des beobachteten 1,133.

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung erscheint hinreichend, um auch hier die Existenz des Verwitterungsellipsoides als erwiesen anzunehmen.

Die über die Ursache der Erscheinung ausgesprochene Ansicht findet in so fern ihre Bestätigung, als sowohl beim Eisenvitriol wie beim Zinkvitrol immer die kleinere Verwitterungsaxe mit der grösseren kristallographischen zusammenfällt. Ein allgemeines Gesetz über den Grössenzusammenhang zwischen den verschiedenen Axen lässt sich nach den vorliegenden Beobachtungen noch nicht übersehen, ein sehr einfaches wird es indess kaum sein. Es lässt sich nur vermuthen, dass die Verwitterungsaxen sich in den Fällen umgekehrt wie die Kristallaxen verhalten werden, in welchen die verwitterte Masse völlig wasserfrei ist, was weder beim Eisenvitriol noch Zinkvitriol der Fall ist.

Das Ellipsoid, welches man hiernach für jeden wasserhaltigen Kristall als Verwitterungsoberfläche annehmen kann, im Allgemeinen ein dreiaxiges, reduzirt sich beim 4gl. Systeme auf ein Rotationsellipsoid und beim regulären auf eine Kugel. Ebenso wie beim 4gl Systeme sollte man erwarten, auch beim 6gl. Systeme ein Rotationsellipsoid zu beobachten. Nach den vorliegenden Beobachtungen verhalten sich die Kristalle dieses Systemes aber auffallender Weise in Beziehung auf die Verwitterung wie regulär kristallisirte Körper. Beim 6gl. unterschwefelsauren Bleioxyd, dessen kristallographischen Axe sehr verschiedene Werthe haben, bei dem also sehr langgestreckte Ellipsen erscheinen sollten, sind nämlich sowohl auf der Endfläche, wie auf den Flächen des Grundrhomboeders und des ersten stumpferen Rhomboeders sehr scharf abgegrenzte genaue Kreise gemessen; die Verwitterungsoberfläche muss also hier eine Kugel sein. Beobachtungen am gleichfalls 6gl. unterschwefelsauren Kalk haben dasselbe Resultat gegeben.

Es ist nicht daran zu zweifeln, dass andere 6gl. Salze, mit deren Untersuchung der Verfasser beschäftigt ist, den hiernach bestehenden Zusammenhang zwischen dem regulären und 6gl. Systeme bestätigen werden. Dafür spricht, nächst den vorliegenden genauen Messungen, das übereinstimmende optische Verhalten einzelner Kristalle beider Systeme und der Umstand, dass sich die Formen des regulären Systemes als specielle Fälle einzelner oder von Kombinationen mehrerer Formen des 6gl. Systemes ansehen lassen.

Der Verfasser ist damit beschäftigt, die Untersuchung in derselben Weise auf andere Salze verschiedener Systeme auszudehnen. Er hält es für wahrscheinlich, dass die hier beobachtete Gesetzmässigkeit eine noch grössere Allgemeinheit besitzt und sich nicht auf die Trennung des chemisch gebundenen Wassers von einem Körper beschränkt, sondern in ähnlicher Weise sich überall da wiederfindet, wo von einer kristallisirten chemischen Verbindung ein Bestandtheil durch irgend welche gleichmässig und konstant wirkende Ursache getrennt wird; oder wo überhaupt ein chemischer Angriff einer kristallisirten Substanz stattfindet, einerlei ob ein Bestandtheil zurückbleibt oder nicht, oder ob ein Körper neu hinzutritt.

Der Verfasser behält es sich vor, die Erscheinung in dem angedeuteten Sinne weiter zu verfolgen, sobald die Untersuchung über die Verwitterung wasserhaltiger Kristalle abgeschlossen ist.

Ueber eine neue Bildungsweise der Toluylsäure und Terephtalsäure.

Von *F. Beilstein.*

Während das *Toluol* bei der Oxydation mit Chromsäure *Benzoësäure* liefert, entsteht bei der Behandlung desselben mit verdünnter Salpetersäure, wie Fittig gezeigt hat, neben Benzoësäure, die mit der Salicylsäure isomere *Oxytolsäure*. Nachdem frühere Versuche ergeben hatten, dass das *Xylol* mit Chromsäure gekocht, in *Terephtalsäure* verwandelt wird, schien es daher interessant das Verhalten des Xylols gegen verdünnte Salpetersäure zu untersuchen. Die Versuche, welche Herr Yssel de Schepper auf

meine Veranlassung darüber angestellt hat, ergaben das interessante Resultat, dass das Xylol hierbei nicht in eine sauerstoffreichere Säure als Terephtalsäure übergeführt wird, sondern dass die Oxydation bei der Bildung der *Toluylsäure* stehen bleibt. Wendet man eine mit dem 5- bis 6fachen Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure an, so wird neben Toluylsäure nur wenig Nitrotoluylsäure gebildet, von der sich die Toluylsäure durch Destillation und Behandeln mit Schwefelammonium leicht befreien lässt. Die Bildung der Toluylsäure erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_8H_{10} + O_3 = C_8H_8O_2 + H_2O$$

Xylol Toluylsäure.

Danach konnte es keinem Zweifel unterworfen sein, dass die früher beobachtete Bildung der Terephtalsäure nur das Product einer weiteren Oxydation sei und dass die Toluylsäure sich bei der Oxydation in Terephtalsäure verwandeln müsse. Und in der That als Herr Yssel de Schepper Toluylsäure mit dem Gemenge von doppelt chromsauren Kali und Schwefelsäure zum Kochen erhitzte, war schon nach kurzer Zeit alle Toluylsäure in *Terephtalsäure* verwandelt.

$$C_8H_8O_2 + O_3 = C_8H_6O_4 + H_2O$$

Toluylsäure Terephtalsäure.

Hierdurch erhält die früher von Fittig ausgesprochene Vermuthung (diese Zeitschrift 1865, 9) ihre volle Bestätigung. Wiederholt war mir bei früheren Darstellungen der Terephtalsäure aus Xylol die Bildung einer kleinen Menge einer flüchtigen, aromatischen Säure aufgefallen. Unterwirft man nämlich die rohe Terephtalsäure mit einer grossen Menge Wasser der Destillation, übersättigt sämmtliche Destillate mit Sodalösung und dampft auf ein kleines Volumen ein, so erhält man auf Zusatz von Salzsäure einige Centigramme einer Säure, die alle Eigenschaften der Benzoësäure oder Toluylsäure besitzt. Diese geringe Verunreinigung hängt übrigens der Terephtalsäure ausserordentlich hartnäckig an und lässt sich weder durch Auskochen mit Wasser, noch Alkohol entfernen. Sie ist die Ursache, dass fast sämmtliche Analysen der Terephtalsäure (die nicht aus ihrem krystallisirten Aether abge-

schieden ist) einen Ueberschuss im Kohlenstoffgehalt zeigen und daher früher zur Annahme einer *Insolinsäure* geführt haben.

Nach Möller und Strecker giebt die *Alpha-Toluylsäure* beim Behandeln mit Chromsäure Bittermandelöl und Benzoësäure. Das Verhalten der *Toluylsäure* gegen dieses Oxydationsmittel gestattet daher einen tiefen Einblick in die Constitution der beiden isomeren Säuren.

Ueber die optischen und chemischen Eigenschaften des Blutfarbstoffs.

Von *F. Hoppe-Seyler* in Tübingen.

Die Beobachtungen von Stokes[1]) stimmen mit des Verf. früheren völlig überein, es werden jedoch ausserdem von ihm Erscheinungen beschrieben, die d. Vf. bereits kannte, aber nur in seinen Vorlesungen gezeigt hat. Leider hat Stokes d. Verf. zweite und dritte Mittheilung in Bd. 29. von Virchow's Arch. nicht gekannt, er glaubt daher dem Blutfarbstoff (Hämoglobin), den er nur in der Blutlösung kennt, einen Namen geben zu müssen, und nennt ihn Cruorin.

1. Wenn man frisches Blut mit Wasser verdünnt und Kohlensäure einleitet, so verschwinden *meist* die beiden Absorptionsstreifen des Hämoglobin, zugleich erhellt sich das Spektrum im Blau. In allen Fällen stellt sich beim längeren Einleiten von Kohlensäure bei dicken Schichten concentrirter Lösungen ein Absorptionsstreif ein zwischen C und D, näher bei C, welcher dem Hämatin in saurer Lösung entspricht.

2. Lässt man Essigsäure, Weinsäure u. dergl. auf Blutlösung einwirken, so tritt die Zerlegung des Hämoglobin ein, indem der gebundene Sauerstoff des Hämoglobin theilweise verschwindet aber nicht frei wird. Ebenso wirkt Schwefelwasserstoff.

3. Erwärmt man Blutlösung nach Zusatz eines Tropfens Ammoniak auf 40° bis 50°, so verschwinden die beiden Absorp-

---

[1]) Diese Zeitschrift N. F. 1, 48.

tionsstreifen und es erscheint der von Stokes zuerst beschriebene Streif; schüttelt man die Lösung mit atm. Luft, so treten die beiden Streifen wieder deutlich hervor.

4. Dieselbe Erscheinung zeigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelammonium.

5. Blut aus der Jugularvene eines Kaninchens bei Luftabschluss aufgefangen zeigt die beiden Absorptionsstreifen des sauerstoffhaltigen Hämoglobin; tödtet man das Kaninchen durch Ertränken und prüft dann das Venenblut, so fehlen die Absorptionsstreifen neben D und E und in der Mitte des Raumes, zwischen beiden Spectrallinien, erscheint ein einziger dunkler Streif.

6. Behandelt man Blutlösung mit Kohlenoxydgas, so treten stets 2 Absorptionsstreifen auf, von denen der neben D stehende ein wenig weiter von dieser Linie entfernt steht als in der mit Luft geschüttelten nicht mit Kohlenoxyd behandelten Blutlösung.

7. Lässt man reines Stickoxydgas durch mit Luft oder mit leicht oxydirbaren Substanzen, Schwefelammonium z. B., behandelte Blutlösung hindurchgehen, so bleiben die optischen Eigenschaften der Blutlösung ungeändert.

Aus diesen Beobachtungen geht nun hervor, dass der lose gebundene Sauerstoff dem Hämoglobin die Fähigkeit ertheilt, das Licht kräftig zu absorbiren, welches die Brechbarkeit der beiden Absorptionsstreifen der sauerstoffhaltigen Blutlösung hat. Stokes ist der erst, der dies öffentlich ausgesprochen hat, er geht aber zu weit, wenn er meint, dass Kohlensäure diesen Sauerstoff entferne, und dass Venenblut kein sauerstoffhaltiges Hämoglobin enthalte. Unter Berücksichtigung der früheren Versuche [1] ist es mit der *Spectraluntersuchung bei starker Concentration der Blutlösung leicht sich zu überzeugen, dass das venöse Blut wirklich sauerstofffreies Hämoglobin enthält, während das Verhalten in sehr dünner Schicht die gleichzeitige Anwesenheit des sauerstoffhaltigen zeigt.*

Das Blut enthält nun stets leicht oxydirbare Körper, aber keinen so leicht oxydirbaren als Schwefelammonium; erwärmt man das Blut, so wird dem Hämoglobin der Sauerstoff schnell entzogen, aber noch schneller wirkt Schwefelammonium schon bei gewöhnli-

1) Virchow's Archiv Bd. 29, 233.

cher Temperatur. Bei dieser Entziehung des Sauerstoffs wird das Hämoglobin sonst in keiner Weise verändert.

Das der lose gebundene Sauerstoff wirklich chemisch gebunden ist, wird durch das Verhalten des sauerstoffhaltigen Blutes gegen Stickoxyd am Besten erwiesen. Das Blut wird aber durch Einleiten von Kohlensäure meist von Sauerstoff befreit. Es ist sehr wahrscheinlich, dass hierbei ein Theil wenigstens davon durch Oxydation anderer Stoffe oder des Hämoglobin selbst entfernt wird.

Was den Körper anlangt, der sich bei der spontanen Zersetzung des Hämoglobin, ebenso wie schneller bei Einwirkung von Kohlensäure auf diesen Körper bildet, so habe ich hervorzuheben, dass er in seinem optischen Verhalten mit den sauren Lösungen des Hämatin übereinstimmt und dass der Streif, welchen Stokes für das Hämatin angiebt, derselbe ist, den ich bereits früher für jenes Zersetzungsproduct beschrieben habe. Bei der spontanen Zerlegung des Hämoglobin entsteht eine Substanz, die man zwar nach ihrem optischen Verhalten für Hämatin halten könnte, die aber darin vom Hämatin abweicht, dass sie einen durch Erhitzung coagulirbaren in Wasser leicht löslichen Körper darstellt, während Hämatin nur durch Alkalien in wässriger Lösung erhalten werden kann.

Die grosse Uebereinstimmung der Absorptionsstreifen des mit CO behandelten Hämoglobin mit dem sauerstoffhaltigen Blutfarbstoff, den man Oxyhämoglobin nennen könnte, spricht dafür, dass die Constitution des Kohlenoxydhämoglobin, eine dem Oxyhämoglobin ganz analoge ist. Es spricht hierfür ferner das von L. Meyer zuerst beschriebene Verhalten des Blutes gegen Kohlenoxyd, dass es nämlich bei der Behandlung mit diesem Gase ein gleiches Volumen Sauerstoff abgiebt als es Kohlenoxyd aufnimmt, wenn es auch auffallend erscheint, dass diese Gase sich nicht nach ihren gewöhnlichen Aequivalenten sondern entsprechend ihren Molecülen in den Verbindungen mit dem Blutfarbstoff vertreten.

In sauren Flüssigkeiten, z. B. im heissen Auszuge des Blutes durch säurehaltigen Alkohol zeichnet sich das Hämatin aus durch schwächste Absorption des Lichtes der Mitte zwischen den Linien A und a des Spektrum bis zur Mitte zwischen B und C. Ver-

dünnt man die Schicht der Flüssigkeit oder die letztere mit Weingeist, so zeigt sich bald ein eleganter scharfer Absorptionsstreif zwischen C und D nahe bei C; die beim weiteren Verdünnen erscheinenden beiden Absorptionsstreifen im Grün sind schwach begrenzt und verschwinden auch bald wieder.

Löst man Hämatin in Alkali und Cyankaliumlösung, so erhält man eine eigenthümliche braune Lösung, die am Wenigsten die Gegend der Linie C absorbirt. Beim Verdünnen dieser Lösung bleibt ein Streif zwischen den Linien D und E, näher an D übrig, der aber auch verschwindet, während die Lösung noch starke Färbung zeigt. Salzsäure fällt unverändertes Hämatin. Das Hämatin bildet also ein cyanwasserstoffsaures Doppelsalz mit Cyankalium, welches in der Färbung von anderen Verbindungen des Hämatins mit Säuren oder Basen abweicht.

Löst man Hämatin in concentrirter Schwefelsäure, so geht es wie der Verf. bereits in seiner früheren Mittheilung geschildert hat, in eisenfreies Hämatin über. Diese Lösung absorbirt gleichfalls violettes und blaues Licht stark, verdünnt man sie mit concentrirter Schwefelsäure, so erscheint ein sehr dunkler gut begrenzter Absorptionsstreif, etwa in der Mitte zwischen den Linien D und E; ein schmaler Streif befindet sich zwischen C und D, nahe an D dabei erscheint das Spektrum zwischen der Linie D und dem dunklen Absorptionsstreif, sehr dunkel schattirt.

Löst man das durch Wasser aus der Lösung in Schwefelsäure gefällte eisenfreie Hämatin in verdünntem Ammoniak, so zeigt diese Lösung die geringste Absorption für rothes Licht, beim Verdünnen mit Wasser erscheint bald ein Absorptionsstreif in der Mitte zwischen C und D; verdünnt man weiter mit Wasser, so treten noch 3 andere Absorptionsstreifen auf, noch bei grosser Verdünnung sind diese Absorptionsstreifen deutlich zu erkennen.

Durch Schwefelammonium, andererseits durch Cyankalium erfährt diese Lösung ähnliche Aenderung ihrer Absorptionen, wie dies von dem eisenhaltigen Hämatin beschrieben ist[1].

Tübingen, 30. November 1864.

---

1) Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1864. No. 52 u. 53.

Ueber die Zersetzungsproducte des Hämoglobin.

Von *F. Hoppe-Seyler.*

Das Hämoglobin[1]), der rothe Farbstoff des Blutes, zersetzt sich sowohl mit Wasser und Alkalien als mit beständigen verdünnten Säuren in folgender Art:

In starker Lösung einige Zeit bei $14^0 - 20^0$ sich selbst überlassen, oder über 100^0 getrocknet, nimmt es eine braune Farbe an und zeigt im Spectralapparate Absorptionsstreifen zwischen C und D; denselben Streifen zeigt das Hämatin in sauren Lösungen. Diese Zersetzung ist nicht durch Fäulniss bewirkt, denn sie tritt beim Trocknen des Hämoglobin im Vacuum in der kürzesten Zeit ein und ebenso beim Trocknen der Lösung in Filtrirpapier.

Löst man die getrocknete Masse wieder in Wasser auf, so erhält man einen in Wasser nicht löslichen Rückstand, nämlich Hämatin und Albuminstoff, der auch in Chlornatriumlösung sich nicht auflöst aber schleimig quillt. Dieser Körper verhält sich dem Fibrin am Aehnlichsten.

Die dunkelbraune Lösung, die durch Filtration von jenem Albuminstoffe getrennt wird, ist schwach sauer, Wasser und verdünnte Essigsäure fällt sie nicht, beim Erhitzen gerinnt sie. Sie enthält somit einen dem Serumalbumin ähnlichen Albuminstoff und einen braunen Farbstoff, der nicht wie Hämatin in Wasser oder verdünnten Säuren unlöslich ist, in optischer Hinsicht aber mit dem Hämatin übereinstimmt. Da beide Stoffe, der Albuminkörper und der Farbstoff offenbar mit einander verbunden sind, habe ich diese Verbindung vorläufig als Methämoglobin bezeichnet.

In der kalt bereiteten wässerigen Lösung dieses Methämoglobin finden sich ausserdem stets in geringer Menge flüchtige Ameisensäure und Buttersäure und nicht flüchtige Säuren (nach dem Zn-salz nicht Milchsäure).

Diese Zersetzungsweise des Hämoglobin ist offenbar von grösster Bedeutung für die Beurtheilung:

1) Vergleiche Virchow's Arch. Bd. 23 u. 29; Med. Centralbl. 817 u. 834.

1) der im Blute und in verschiedenen Organen gefundenen flüchtigen Säuren,

2) der Resultate, welche man bei der Untersuchung des Gasgehaltes im Blute erhalten hat.

Es ist nämlich hinsichtlich des ersten Punktes leicht ersichtlich, *dass die gefundenen fetten Säuren vielleicht nur Zersetzungsproducte des bei ihrer Aufsuchung coagulirt abgeschiedenen Hämoglobin waren;* dies wird zum Theil wenigstens im Blute und der Milz sicher der Fall sein.

Hinsichtlich der Gasuntersuchungen aber ergiebt sich, dass beim Auskochen des Blutes nach L. Meyer's Verfahren wenigstens ein Theil der gebundenen Kohlensäure durch die gebildeten Säuren ausgetrieben werden musste, und nach Versuchen von Setschenow, Preyer und andern ein grosser Theil des Hämoglobin bei ihren Auspumpungen unter Erwärmung zersetzt wurde (das Blut wurde mit Luft nicht wieder hellroth), so sind auch in diesen Versuchen die Kohlensäuremengen zu hoch gefunden, wenn gebundene Kohlensäure vorhanden war. Pflüger hat endlich das Hämoglobin so gründlich zersetzt, dass er mit demselben aus kohlensaurem Natron Kohlensäure ausgetrieben hat.

Da nun ferner, wie d. Verf. sich überzeugt hat, bei dem Erwärmen des Blutes auch während des Evacuirens Sauerstoff offenbar durch Oxydation verschwindet (langsamer beim sauerstoffhaltigen Hämoglobin), so sind auch die Bestimmungen des Sauerstoffgehaltes im Blute mit einer bedeutenden Fehlerquelle behaftet, welche nur der Bestimmung durch Austreiben des Sauerstoffs mit Kohlenoxyd fehlt. Vielleicht gelingt es, den lose gebundenen Sauerstoff des Blutes durch Lösungen reducirender Substanzen zu titriren, aber es ist schwer für eine solche Titrirung die Endreaction zu finden; zu Titrirflüssigkeiten würden sich Schwefelalkali- oder Zinnoxydullösung gut eignen[1].

Tübingen, 10. Januar 1865.

---

1) Centralblatt f. d. med. Wissensch. 1865. No. 4. u. 5.

Ueber einige Toluolverbindungen.

Von *W. Jaworsky*.

Da Herr Werigo es für gut befunden hat, trotz meiner früher begonnenen und bereits in einer vorläufigen Notiz mitgetheilten Versuche, das Verhalten des Nitrotoluols gegen Natriumamalgam weiter zu verfolgen, so habe ich mich veranlasst gesehen, meinen Untersuchungen eine andre Richtung zu geben. Aus den Bemerkungen des Herrn W. (Zeisschrift f. Chem. und Pharm. 1864, 721.) könnte man jedoch den Schluss ziehen, als hätte ich erst nachträglich und später als Herr W. denselben Gegenstand zu bearbeiten angefangen. Von einem Prioritätsstreit zwischen uns kann aber eigentlich nicht die Rede sein. Alexejeff hat zuerst nachgewiesen, dass Natriumamalgam auf Nitrobenzol genau so einwirkt wie alkoholisches Kali. Während Alexejeff noch mit dem Studium dieser Reaction beschäftigt war, gestattete er mir freundschaftlichst die Homologen des Nitrobenzols in gleicher Weise zu untersuchen. Herr Werigo meint aber, er wäre zum Studium dieser Homologen um so mehr berechtigt gewesen als Alexejeff die Untersuchung derselben nicht beansprucht hätte. Ich hatte keine Kenntniss davon, dass Herr W. die aus dem Laboratorium in Göttingen hervorgegangene Reaction weiter studiere, und glaubte daher zur Fortsetzung meiner Studien und zur Behauptung der Priorität berechtigt zu sein. Da aber Herr W. ein so grosses Gewicht auf eine so bescheidene Entdeckung zu legen scheint, so will ich ihm gern die weitere Bearbeitung des Gegenstandes überlassen und theile im Folgenden meine in einer andern Richtung angestellten Versuche mit[1]).

1) Herr Werigo wundert sich, dass eine vom 14. Aug. 1864 datirte Abhandlung erst am 19. Oct. der Redaction der Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. zugesandt worden ist. An dieser Verzögerung bin ich allein schuld. Herr **Jaworsky hatte anfangs die Absicht Göttingen zu verlassen, gab mir daher am Schlusse des Semesters und am Vorabende meiner Abreise seine bis zu diesem Tage (14. Aug.) gesammelten Beobachtungen. Die inzwischen von W. publicirte Mittheilung machte eine frühere Publikation der Resultate als ursprünglich beabsichtigt war, wünschenswerth. Dies konnte erst nach meiner Rückkehr von einer längeren Ferienreise geschehen. Ich übersandte dann Herrn Prof. Erlenmeyer Herrn Jaworsky's Beobachtungen so, wie sie am 14. Aug. niedergeschrieben waren. B.**

Toluolschwefelsäure. Toluol wurde in abgerauchter Schwefelsäure gelöst, die Lösung nach einigen Tagen mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Das durch Abdampfen gewonnene Barytsalz hat bei 120° getrocknet die Zusammensetzung $C_7H_7BaSO_3$, war luftbeständig, in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Toluolschwefelsaures Blei $C_7H_7PbSO_3$ wurde bei raschem Abdampfen in warzenförmigen Krystallen erhalten, bei sehr langsamen Verdunsten aber in prachtvollen Nadeln. Leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Das *Kaliumsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich. Ebenso das *Natriumsalz*. In Alkohol ist das Natriumsalz unlöslich.

Chlorid der Toluolschwefelsäure $C_7H_7SO_2$.Cl. Dieser prachtvoll krystallisirte Körper wird am besten durch Zusammenreiben gleicher Gewichtstheile Phosphorsuperchlorid und toluolschwefelsauren Natrium erhalten. Man giesst das Product in kaltes Wasser und befreit es durch wiederholtes Schütteln mit kaltem Wasser von den beigemengten Salzen. Das anfangs flüssige Chlorid erstarrt bald zu einem Krystallbrei, aus welchem durch Umkrystallisiren aus Aether das reine Chlorid in prachtvollen, grossen Krystallen erhalten werden kann. Die Zusammensetzung desselben wurde durch die Analyse controlirt.

Das Chlorid schmilzt bei 68°—70°. Bei 250° siedet es unter Zersetzung. Es ist in Wasser unlöslich, in Aether und Alkohol löst es sich leicht, in Letzteren unter geringer Zersetzung. Es ist luftbeständig und wird nur durch anhaltendes Kochen mit conc. Natron in Salzsäure und Toluolschwefelsäure zerlegt. Es löst sich ohne Zersetzung in einem Gemenge von conc. Schwefelsäure und Salpetersäure und wird daraus durch Wasser in schönen Nadeln gefällt. Rauchende Salpetersäure zersetzt das Chlorid selbst nicht beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre.

Bei der Destillation zersetzt sich das Chlorid unter Entwickelung von schwefliger Säure. Nebenbei scheint ein Körper von den Eigenschaften des *gechlorten Toluols* aufzutreten:

$$C_7H_7SO_2.Cl = C_7H_7Cl + SO_2.$$

Toluolschwefelsäure-Aether. Bei langsamen Verdunsten einer alkoholischen Lösung des Chlorids wurden salmiakähnliche Kry-

stalle erhalten, die schon bei 33° schmolzen und chlorfrei waren, also wahrscheinlich Toluolschwefelsaures Aethyl waren.

Toluolschwefelsäure-Amid wird leicht durch zusammenreiben des Chlorids mit festem Ammoniak gewonnen. Aus Wasser umkrystallisirt bildet es schöne Krystalle. Es schmilzt bei 140°.

Benzylsulfhydrat C_7H_8S. Toluolschwefelsäure-Chlorid wird in ein lebhaft Wasserstoff entwickelndes Gemenge von Zink und Schwefelsäure gebracht. Nach kurzer Zeit ist das Chlorid zersetzt und beim Destilliren der Flüssigkeit geht mit den Wasserdämpfen das schön krystallisirte *Benzylsulfhydrat* über. Man reinigt es durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Es siedet ohne Zersetzung bei 188°. Ist in Wasser unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Von dem von Vogt entdeckten *Phenylsulfhydrat* C_6H_6S und dem von Yssel de Schepper dargestellten ebenfalls flüssigen, *Xylylsulfhydrat* $C_8H_{10}S$ unterscheidet sich das Benzylsufhydrat durch sein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen. Es schmilzt bei 43°.

Nitrotoluol-Schwefelsäure $C_7H_7(NO_2)SO_3$. Nitrotoluol löst sich leicht in rauchender Schwefelsäure. Lässt man das Gemenge einige Zeit in der Wärme stehen, verdünnt mit Wasser, filtrirt vom Ungelösten ab und sättigt die Lösung mit kohlensaurem Baryt, so erhält man beim Abdampfen *nitrotoluol-schwefelsauren Baryt*, der durch wiederholtes Umkrystallisiren leicht in glänzenden, blassgelben Krystallen anschiesst. Die Analysen desselben führten zur Formel $C_7H_6Ba(NO_2)SO_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Das lufttrockne Salz verliert bei 120° das Krystallwasser.

Die Lösung des Nitrotoluols in rauch. Schwefelsäure scheidet beim Verdünnen mit Wasser einen Niederschlag aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol lässt sich derselbe rein erhalten. Er bildet weisse, glänzende Krystalle, schmilzt bei 54° und ist schwefelfrei.

Der Körper siedet ohne Zersetzung, constant bei 238° und *besitzt genau die Zusammensetzung des Nitrotoluols*. Entweder hat sich also das flüssige Nitrotoluol durch Berührung mit rauch. Schwefelsäure in eine isomere Modifikation verwandelt, oder — und das scheint mir wahrscheinlicher — durch die rauch. Schwefelsäure sind kleine Beimengungen aus dem Nitrotoluol entfernt worden, welche das Krystallisiren desselben verhindern. Der von mir beobachtete höhere Siedepunkt, als er gewöhnlich angegeben wird, spricht

dafür. Ausserdem aber auch noch die Beobachtung, dass ich das krystallisirte Nitrotoluol als Nebenproduct bei der Darstellung des flüssigen erhalten habe. Destillirt man nämlich das gehörig gereinigte und gewaschene Nitrotoluol, und unterbricht die Destillation bei etwa 240°, so erstarrt nach einiger Zeit der Retorteninhalt. Wird die halb feste Masse zwischen Papier ausgepresst, so erhält man einen Körper der ebenfalls bei 54° schmilzt, bei 238° ohne Zersetzung siedet, kurz alle Eigenschaften des aus dem Nitrotoluol mit rauchender Schwefelsäure erhaltenen Körpers besitzt.

Ein eingehendes Studium des krystallisirten Nitrotoluols, das mich augenblicklich beschäftigt, wird über seine Constitution genügenden Aufschluss geben. — Göttingen, 15. März 1865.

Bücherverzeichniss.

Bauer-Hinterberger, Lehrb. d. chem. Technik. Vermehrt v. F. Hinterberger. 2. Aufl. Mit 354 in d. Text gedr. Holzschn. Wien, Braumüller. 4 ℛ

Beckmann, F., Beiträge zur chemischen Geschichte des ätherischen Senföls. Dorpat, (Gläser). 10 Ngr

Becquerel, Eléments d'électro-chimie appliquée aux sciences naturelles et aux arts. 2^m ed. Paris, Firmin Didot frères. 2 ℛ 20 Ngr

Berthelot, Leçons sur les méthodes générales de synthèse en chimie organique, professées en 1864 au collège de France. Paris, Gauthier-Villars. 2 ℛ 20 Ngr

Bischoff, C., Das Kupfer u. seine Legirungen. Mit besond. Berücksichtigung ihrer Anwend. in d. Technik. Mit Holzsch. Berlin, Springer. 2 ℛ

Church, A. H., The laboratory guide for students of agricultural chemistry. London, 1864. 1 ℛ 24 Ngr

Clausius, R., Abhandlungen üb. d. mechan. Wärmetheorie. I. Abth. Mit Holzschn. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 1 ℛ 15 Ngr

Erb, W., Die Pikrinsäure, ihre physiolog. u. therapeut. Wirkungen. Mit 1 Taf. Würzburg, Stahel. 12 Ngr

Favre, P. A., Aide-mémoire de chimie à l'usage des lycées et des établissements d'enseignement secondaire. Avec 14 pl. Paris, Gauthier-Villars. 2 ℛ 20 Ngr

Fritze, L., Anfangsgründe der Chemie. Brandenburg, Müller. 10 Ngr

Haering, A., Repetitorium zu Stöckhardt's Schule der anorganischen Chemie. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 10 Ngr

Handwörterbuch der reinen u. angewandten Chemie. 9. Bd. 7—10 Liefer. (Schluss des Werkes). Braunschweig, Vieweg u. Sohn. d. Liefer. 20 Ngr

Helwig, A., Das Mikroskop in d. Toxikologie. Beiträge zur mikroskop. u. mikrochem. Diagn. d. wichtigsten Metall- u. Pflanzen-Gifte. Mit einem Atlas photogr. mikrosk. Präparate. (In 2 Lief.) 1. Lief. Mainz, Zabern. 3 ℛ

Hirn, G. A., Esquisse élémentaire de la théorie mécanique de la chaleur et de ses conséquences philosophiques. Colmar, 1864. 126 Seit. 1 ℛ

Hofmann, R., Theoretisch-praktische Ackerbau-Chemie nach dem heutigen Standpunkte d. Wissensch. u. Erfahr. f. d. Praxis fasslich dargestellt. Mit Holzschn. u. Tab. 3. Lief. Prag, André. 8 Ngr (1—3. 1 ℛ 6 Ngr)

Jahresbericht d. naturforschenden Gesellschaft Graubündens. Neue Folge IX. Jahrg. Chur, Hitz. 24 Ngr

Mendelejeff, D., Ueb. d. Verbindung des Weingeistes mit Wasser. In 4. 119 S. St. Petersburg. 1865 (in russischer Sprache). 1⅓ Rub.

Mittheilungen d. naturw. Vereins f. Steiermark. 1. Hft. Gratz, Wiessner. 15 Ngr

— d. thurgauischen naturf. Vereins über seine Thätigkeit von 1858/63. 2 Hefte. Frauenfeld, Huber. 10 Ngr

Müller, A., Die chemische Zusammensetzung der gebräuchlichsten Nahrungsmittel u. Futterstoffe bildlich dargestellt. 2. Aufl. Chromolith. Imper.-Fol. Dresden, Schönfeld. 20 Ngr

Muspratt's theoretische, prakt. u. analyt. Chemie. Frei bearbeitet von F. Stohmann. 2. Aufl. 1. Band. 18—19 Lief. Braunschweig, Schwetschke u. Sohn. d. Lief. 12 Ngr

Naegeli, C. u. S. **Schwendener,** Das Mikroskop. Theorie u. Anwend. desselben. 1. Theil: Theor. d. Mikroskopes u. d. mikroskop. Wahrnehmung. Mit 140 Holzschn. Leipzig, Engelmann. 1 Thlr 18 Ngr

Naquet, A., principes de chimie fondées sur les théories modernes. In 18 avec fig. Paris, Lang. 2 Thlr

Odling, W., beschreibendes u. theoret. Handbuch der Chemie. Deutsch. v. A. Oppenheim. Bd. 1. Mit Holzschn. Erlangen, Enke. 2 Thlr 10 Ngr

Percy, J., Die Metallurgie. Uebertr. u. bearb. v. H. F. Knapp u. H. Wedding. 2. Bd. Eisenhüttenkunde. 1. Lief. Mit vielen Holzschn. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 16 Ngr (I—II, 1: 3 Thlr 16 Ngr)

Pflüger, E. F. W., Ueb. d. Kohlens. d. Blutes. Bonn, Cohen u. Sohn. 6 Ngr

Plattner's C. F. Probirkunst m. d. Löthrohre. 4. Aufl. neu bearb. u. verm. v. Th. Richter. Mit 85 Holzschn. 1. Lief. Leipzig, J. A. Barth. 1 Thlr 18 Ngr

Rammelsberg, C. F., Lehrbuch der chemischen Metallurgie. 2. umgearb. Aufl. Berlin, Lüderitz. 3 Thlr

Regodt, Honoré. Notions de chimie applicables aux usages de la vie, redigées d'après les programmes officiels. 6. édit. av. grav. In 12. 236 S. Paris, Delalain. 12 Ngr

Rose, H., Handb. d. analyt. Chem. 6. Aufl. Nach d. Tode d. Verf.'s vollendet v. R. Finkener. (In 4 Lief.) I. Bd. 1. Lief. Leipzig. J. A. Barth. 1 Thlr 18 Ngr

Schrauf, A., Atlas d. Krystallformen d. Mineralreichs. (In 20 Lief.) 1. Lief. In fol. Wien, Braumüller. 3 Thlr

Sonnenschein, F. L., Anleit. z. quantitat. chem. Anal. Berlin, E. Kühn. 2 Thlr

Stoeckhardt, J. A., die Schule der Chemie. 14. Aufl. Mit 286 Holzschn. u. 1 Farbentafel. Braunschweig, Vieweg u. Sohn. 2 Thlr

Storer, First outlines of a dictionnary of solubilities of chem. substances. 718 S. 31 sh. 6 d.

Tabula stoechiometrica. Tabelle d. Formeln u. Aequivalente d. Grundstoffe u. d. chem. Verbind. Zum Gebr. f. Chem. Abdr. aus d. Manuale pharmac. Hageri, Lissa. 1 Thlr

Troost, L., traité élementaire de chimie, comprenant les principales applications à l'hygiene, aux arts & à l'industrie. Tome I. Métalloides. Métaux Sels. In 12. Paris, Masson & fils. 1 Thlr 5 Ngr

Ule's, O., Ausgewählte naturwissenschaftliche Schriften. 1. Bändchen. Chemie d. Küche. 1. Hft. Halle, Schwetschke. 6 Ngr

Watt's Dictionnary of chemistry and the allied branches of other sciences, founded on that of the late Dr. Ure. part I—XXIII, (Vol. I—II.) 57 sh. 6 d.

Weltzien, C., Systemat. Uebers. d. Silicate. Giessen, Ricker. 1 Thlr

Wibel, Fd., Das Gediegen-Kupfer u. das Rothkupfererz. Chemisch-geologische Untersuchungen über deren Bildung u. Vorkommen. Ein Beitrag zur Lehre von den Erzlagerstätten. Hamburg, Meissner. 1 Thlr

Ueber das Benzylsulfhydrat.

Von Dr. *C. Märker.*

Den Untersuchungen isomerischer Verbindungen kann ich einige anreihen, die ich in letzter Zeit ausgeführt habe. Sie betreffen Glieder der Tolnolreihe.

Es kommen drei Verbindungen von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}$ vor:

α Benzyl, schon von Cannizzaro und Rossi durch Einwirkung des Natriums auf Chlortoluol dargestellt, ist ein gut krystallisirender, bei 52^0 schmelzender Körper.

β Benzyl entsteht bei der Destillation des *α* Benzylsulfhydrats, krystallisirt ebenfalls sehr gut, schmilzt aber bei 115^0.

γ Benzyl, bei Einwirkung des Chlortoluols auf Zinknatrium sich bildend, ist ein harziger nicht unzersetzt destillirender Körper.

Drei andere Verbindungen, welche die Zusammensetzung des Benzylsulfhydrats, $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\H\end{matrix}\right\}S$, besitzen, habe ich schon ausführlicher untersucht.

α Benzylsulfhydrat bildet sich aus Chlortoluol und weingeistigem Kaliumsulfhydrat oder Kaliumsulfocarbonat. Es ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, von 1,0905 spec. Gew. bei 20^0, die unangenehm lauchartig riecht und sich bei der Destillation in Schwefelwasserstoff, *β* Benzylsulfhydrat, *β* Benzyl und eine erst in sehr hoher Temperatur im Luftstrom übergehende gut krystallisirende schwefelhaltige Verbindung zerlegt. Mit Quecksilber geht es eine Verbindung C_7H_7HgS ein, die aus heissem Weingeist in seideglänzenden Nadeln anschiesst.

β Benzylsulfhydrat entsteht bei der Destillation der vorigen Verbindung. Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von 1,058 spec. Gew. bei 20^0, riecht sehr penetrant und siedet unzersetzt bei 194^0—195^0. Mit Quecksilber bildet es eine C_7H_7HgS zusammengesetzte Verbindung, die der aus *α* Benzylsulfhydrat gewonnenen gleicht. Mit weingeistiger Sublimatlösung giebt es einen krystallinischen $H_7H_7HgS,HgCl$ zusammengesetzten Niederschlag.

α und *β* Benzylsulfhydrat verhalten sich ganz gleich bei der

Jahresbericht d. naturforschenden Gesellschaft Graubünde[ns]. IX. Jahrg. Chur, Hitz.

Mendelejeff, D., Ueb. d. Verbindung des Weingeistes ... 119 S. St. Petersburg, 1865 (in russischer Sprache).

Mittheilungen d. naturw. Vereins f. Steiermark. 1. Hft. G...

— d. thurgauischen naturf. Vereins über seine T... 2 Hefte. Frauenfeld, Huber.

Müller, A., Die chemische Zusammensetzung d... rungsmittel u. Futterstoffe bildlich dargestellt ... per.-Fol. Dresden, Schönfeld.

Muspratt's theoretische, prakt. u. analyt. C... F. Stohmann. 2. Aufl. 1. Band. 18—19 Li... u. Sohn. d. Lief.

Naegeli, C. u. S. Schwendener, Das Mik... selben. 1. Theil: Theor. d. Mikrosko... Mit 140 Holzschn. Leipzig, Engelm...

Naquet, A., principes de chimie fon... 18 avec fig. Paris, Lang.

Odling, W., beschreibendes u. th... v. A. Oppenheim. Bd. 1. Mit H...

Percy, J., Die Metallurgie. Ue... ding. 2. Bd. Eisenhüttenkund... Vieweg u. Sohn.

Pflüger, E. F. W., Ueb. d. K...

Plattner's C. F. Probirkun... v. Th. Richter. Mit 85 H...

Rammelsberg, C. F., I... Aufl. Berlin, Lüderit...

Regodt, Honoré. N... redigées d'après ... 236 S. Paris, D...

Rose, H., Handb... v. R. Finkener.

Schrauf, A., A... In fol. Wie...

Sonnensche...

Stoeckhar... u. 1 F...

Storer, ... 718 ...

Tabu... st...

...blätter ... und ist au... ...er geht es ei... ...bindung, C_7H_7Hg... ...ende Verbindung, C_7...

...säure werden erhalten Sch... ...sulfotoluolsäure und eine Verbi... krystallitirt aus Alkohol in gross... schmilzt bei 74°, zersetzt sich beim E... löst sich nicht in Kalilauge und giebt m... ...Sublimatlösung keinen Niederschlag.

...Greifswald, den 19. März 1865.

Beiträge zur Kenntniss des Indiums.

Von Dr. *Clemens Winkler.*

(Journ. f. pr. Chem. 94, 1).

Bis jetzt bildet die Freiberger Zinkblende das einzige Jed... mann zugängliche Material für die Darstellung des von Rei... und Richter entdeckten Indiums [1]). Auch das aus dieser Ble...

1) Ein vereinfachtes Verfahren zur Darstellung des Indiums aus ... der Blende ist von Weselsky (Sitzungsber. der Wiener Acad. 1865, ... angegeben. Die geröstete und geschlämmte Blende wird mit 10 Th. S... säure und 1 Th. Salpetersäure aufgeschlossen, die stark verdünnte Lösu... mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit unterschwefligsaurem N... tron gekocht, bis keine schweflige Säure mehr entweicht und der anfang...

-t einen geringen Indiumgehalt und es ist
-winnung des neuen Metall's zu benutzen.
Eisen, Arsen und Cadmium enthält

angegebenen Methode durch
ganze Menge des Indiums,
n Ammoniak ist, aber
hen grossen Menge
ständig lässt es sich
en.

löst das granulirte Zink
ure mit der Vorsicht, dass ein
d lässt so lange sieden, bis die
tgehört hat. In dem gebildeten me-
iederschlag, der zur Hauptsache aus Blei
etwas Arsen, Eisen und Cadmium enthält,
thalten.

dung durch essigsaures Natron. Man setzt der Lösung
wefelsäure hinzu, falls sie solche nicht schon enthält,
lisirt mit kohlensaurem Natron, bis eine schwache Trübung
ht, fügt essigsaures Natron zu und kocht eine Zeit lang. Hier-
ch fällt eisenhaltiges basisch schwefelsaures Indiumoxyd nebst
ig Zinkoxyd nieder. Man wäscht aus, am besten durch De-
tiren und filtrirt ab. Im Filtrat ist keine Spur von Indium
hr enthalten.

3) *Abscheidung durch kohlensauren Baryt.* Das Indiumoxyd
d schon in der Kälte durch kohlensauren Baryt vollständig aus-

---

e Niederschlag schwarz geworden ist. Ohne zu filtriren wird jetzt
schüssiger kohlensaurer Baryt hinzugesetzt und 12 Stunden damit ste-
gelassen. Aus dem Niederschlage, der neben Schwefelarsen Schwefel-
er, Schwefelblei u. s. w. alles Indium enthält, wird letzteres mit ver-
nter Salzsäure ausgezogen, geringe Mengen in Lösung gegangener
wefelmetalle mit Schwefelwasserstoff und der Baryt mit Schwefelsäure
rnt. Das Indiumoxyd wird dann von dem noch möglicher Weise an-
enden Eisen- und Zinkoxyd mittelst kohlensaurem Baryt getrennt.
Verf. vermuthet, dass unter geeigneten Umständen das Indium durch
chwefligsaures Natron vollständig gefällt werden und die Behandlung
kohlensaurem Baryt ganz wegfallen kann. F.

Oxydation. An der Luft gehen sie über in $\left.\begin{matrix}C_7H_7\\C_7H_7\end{matrix}\right\}S$, eine in Nadeln und Blättchen krystallisirende u. bei 50° schmelzende Verbindung. Salpetersäure wirkt sehr energisch ein unter Bildung von Schwefelsäure, Bittermandelöl, Benzoësäure und geringer Mengen andrer Producte.

γ *Benzylsulfhydrat* wird beim Zusammenbringen von Zink und verdünnter Schwefelsäure mit Sulfotoluolchlorür — farblose, bei 63°—64° schmelzende Prismen — gewonnen. Es krystallisirt aus Aether in grossen, eigenthümlich riechenden, farblosen Blättern, schmilzt bei 42°,5, destillirt leicht mit Wasserdämpfen und ist auch für sich ohne Zersetzung flüchtig. Mit Quecksilber geht es eine in atlasglänzenden Blättern krystallisirende Verbindung, C_7H_7HgS, mit Sublimat eine in Blättchen krystallisirende Verbindung $C_7H_7HgS, HgCl$ ein.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure werden erhalten Schwefelsäure, Sulfotoluolsäure, Nitrosulfotoluolsäure und eine Verbindung $C_{14}H_{14}S_2O_2$. Letztere krystallitirt aus Alkohol in grossen durchsichtigen Prismen, schmilzt bei 74°, zersetzt sich beim Erhitzen im Röhrchen, löst sich nicht in Kalilauge und giebt mit weingeistiger Sublimatlösung keinen Niederschlag.

Greifswald, den 19. März 1865.

Beiträge zur Kenntniss des Indiums.

Von Dr. *Clemens Winkler.*

(Journ. f. pr. Chem. 94, 1).

Bis jetzt bildet die Freiberger Zinkblende das einzige Jedermann zugängliche Material für die Darstellung des von Reich und Richter entdeckten Indiums [1]). Auch das aus dieser Blende

1) Ein vereinfachtes Verfahren zur Darstellung des Indiums aus dieser Blende ist von Weselsky (Sitzungsber. der Wiener Acad. 1865, 32) angegeben. Die geröstete und geschlämmte Blende wird mit 10 Th. Salzsäure und 1 Th. Salpetersäure aufgeschlossen, die stark verdünnte Lösung mit kohlensaurem Natron neutralisirt und mit unterschwefligsaurem Natron gekocht, bis keine schweflige Säure mehr entweicht und der anfangs

gewonnene Zink besitzt einen geringen Indiumgehalt und es ist weit bequemer dieses zur Gewinnung des neuen Metall's zu benutzen. Neben geringen Mengen Blei, Eisen, Arsen und Cadmium enthält dieses Zink 0,0448 Proc. Indium.

Nach der von den Entdeckern angegebenen Methode durch Ausfällen mit Ammoniak erhält man die ganze Menge des Indiums, da das Oxyd desselben absolut unlöslich in Ammoniak ist, aber dies Verfahren ist, wegen der dazu erforderlichen grossen Menge von Ammoniak sehr kostspielig. Eben so vollständig lässt es sich nach einer der folgenden Methoden gewinnen.

1) *Abscheidung mittelst Zink.* Man löst das granulirte Zink in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure mit der Vorsicht, dass ein kleiner Theil ungelöst bleibt und lässt so lange sieden, bis die Gasentwicklung vollständig aufgehört hat. In dem gebildeten metallischen, schwammigen Niederschlag, der zur Hauptsache aus Blei besteht, daneben aber etwas Arsen, Eisen und Cadmium enthält, ist alles Indium enthalten.

2) *Abscheidung durch essigsaures Natron.* Man setzt der Lösung wenig Schwefelsäure hinzu, falls sie solche nicht schon enthält, neutralisirt mit kohlensaurem Natron, bis eine schwache Trübung bleibt, fügt essigsaures Natron zu und kocht eine Zeit lang. Hierdurch fällt eisenhaltiges basisch schwefelsaures Indiumoxyd nebst wenig Zinkoxyd nieder. Man wäscht aus, am besten durch Decantiren und filtrirt ab. Im Filtrat ist keine Spur von Indium mehr enthalten.

3) *Abscheidung durch kohlensauren Baryt.* Das Indiumoxyd wird schon in der Kälte durch kohlensauren Baryt vollständig aus-

gelbe Niederschlag schwarz geworden ist. Ohne zu filtriren wird jetzt überschüssiger kohlensaurer Baryt hinzugesetzt und 12 Stunden damit stehen gelassen. Aus dem Niederschlage, der neben Schwefelarsen Schwefelkupfer, Schwefelblei u. s. w. alles Indium enthält, wird letzteres mit verdünnter Salzsäure ausgezogen, geringe Mengen in Lösung gegangener Schwefelmetalle mit Schwefelwasserstoff und der Baryt mit Schwefelsäure entfernt. Das Indiumoxyd wird dann von dem noch möglicher Weise anhängenden Eisen- und Zinkoxyd mittelst kohlensaurem Baryt getrennt. Der Verf. vermuthet, dass unter geeigneten Umständen das Indium durch unterschwefligsaures Natron vollständig gefällt werden und die Behandlung mit kohlensaurem Baryt ganz wegfallen kann. F.

gefällt. Es ist nöthig, dass die Lösungen salz- oder salpetersauer sind.

Das zur Reinigung des Indiums zu beobachtende Verfahren ergiebt sich aus der folgenden Beschreibung der Verarbeitung des nach Methode 1 erhaltenen Niederschlags. Derselbe wurde in Salpetersäure gelöst, das Blei mit Schwefelsäure und andere fremde Metalle mit Schwefelwasserstoff entfernt, darauf durch Erwärmen der Schwefelwasserstoff verjagt, mit chlorsaurem Kali das Eisen oxydirt und mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Der Niederschlag enthielt das Indium neben Eisen und etwas Zink. Er wurde in Essigsäure gelöst und durch Schwefelwasserstoff alles Indium mit etwas Eisen und Zink gefällt. Diese beiden Metalle haften sehr fest an dem Indium. Sie lassen sich am leichtesten entfernen durch Ausfällen des Indiums mit kohlensaurem Baryt wobei das Eisen natürlich als Oxydul in der Lösung enthalten sein muss. Das unreine Schwefelindium wird zu dem Zweck in Salzsäure gelöst, der Schwefelwasserstoff durch Kochen entfernt und mit überschüssigem kohlensaurem Baryt 12—24 Stunden stehen gelassen. Dies Verfahren eignet sich auch sehr gut zur quantitativen Bestimmung des Indiums.

Die Reduction des Oxyds geschieht am besten durch Erhitzen desselben im Porzellantiegel im Wasserstoffstrom, wobei sich indess leicht etwas Indium verflüchtigt. Dieser Verlust ist aber unbedeutend wenn man anfangs das Gas so langsam zutreten lässt, dass es nicht zwischen Tiegel und Deckel herausbrennt. Man erhält das Indium so in vielen kleinen silberglänzenden Kügelchen, die sich unter Cyankalium zum Regulus zuschmelzen lassen.

Das Indium besitzt in der Farbe Aehnlichkeit mit dem Platin und zeigt starken Metallglanz. Es ist bedeutend weicher, als Blei, lässt sich mit dem Messer schneiden und durch höchst geringen Druck zum dünnsten Blech auswalzen. Es färbt auf Papier ab und nimmt mit einem feinen Tuch die schönste Politur an. An der Luft behält es seinen Glanz. Es löst sich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, giebt mit conc. Schwefelsäure schweflige Säure und wird durch Salpetersäure rasch oxydirt. In einem Tiegel zum hellen Rothglühen erhitzt, verdampft

es und verbrennt mit violettblauem Licht zu gelbem Oxyd. Sein spec. Gewicht beträgt 7,362 bei 15°.

Das *Oxyd* InO scheint die einzige Oxydationsstufe zu sein. Es ist strohgelb, in Stücken, wie sie durch Glühen des Hydrats erhalten werden honiggelb und durchscheinend. Beim Erhitzen färbt es sich vorübergehend rothbraun. Geglüht ist es in kalten Säuren langsam, beim Erwärmen aber leicht löslich. Die bekannten Salze sind farblos. Aus ihren Lösungen scheidet Zink das Indium in weissen glänzenden Blättchen ab. Das Oxydhydrat ist ein weisser voluminöser, dem Thonerdehydrat ähnlicher, in Ammoniak und den festen Alkalien völlig unlöslicher Niederschlag.

Kohlensaures Indiumoxyd ist ein weisser gelatinöser Niederschlag unlöslich in kohlensaurem Natron und Kali, löslich in kohlensaurem Ammoniak und daraus durch Kochen wieder abscheidbar. Saures kohlensaures Natron giebt einen weissen im Ueberschuss unlöslichen Niederschlag.

Phosphorsaures Indiumoxyd ist weiss und voluminös, das *oxalsaure Salz* krystallinisch.

Gelbes Blutlaugensalz giebt einen weissen, rothes keinen Niederschlag. Rhodankalium, Gerbsäure und chromsaures Kali bewirken keine Fällung.

Schwefelsaures Indiumoxyd wurde in undeutlichen Krystallen erhalten. Es ist leichter löslich und schwerer krystallisirbar als das Zinksalz.

Salpetersaures Indiumoxyd krystallisirt schwer aus wässriger, leicht in büschelförmig vereinigten Prismen aus saurer Lösung.

Schwefelindium wird durch Schwefelwasserstoff aus essigsaurer Lösung als gelber schleimiger Niederschlag abgeschieden, der zu rothbraunen, spröden Stücken zusammentrocknet. Die Gegenwart starker Säuren verhindert die Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff. Der mit Schwefelammonium erhaltene hellgelbe Niederschlag löst sich nicht in der Kälte, aber leicht beim Erwärmen im Ueberschuss des Fällungsmittels. Beim Erkalten scheidet sich das Schwefelindium wieder ab, aber mit weisser Farbe, wahrscheinlich als Hydrat und löst sich bei erneutem Erwärmen wieder klar auf.

Das Atomgewicht fand der Verf. etwas niedriger als die Entdecker, die dasselbe durch Auflösen von reinem Metall, in Salpe-

tersäure, Ausfällen des Oxyds mit Ammoniak und Glühen desselben zu 37,128 bestimmten. Der Verf. schlug dieselbe Methode ein, nur mit dem Unterschiede, dass das salpetersaure Salz durch Glühen in Oxyd verwandelt wurde. Bei 3 Bestimmungen wurden für das Atomgewicht die Zahlen 35,874, 35,927 und 35,953 also im Mittel In = 35,918 gefunden.

Ueber das Entstehen der Bernsteinsäure im thierischen Stoffwechsel.

Von *G. Meissner* u. *F. Jolly.*

(N. v. d. kgl. Gesell. d. Wissensch. in Göttingen 1865, 42. und 182).

Heintz (Poggend. Ann. 80, 114) und Bödeker (Zeitschrift f. rat. M. 7,137. 1855) haben Bernsteinsäure im Inhalt der Echinococcenbälge des Menschen, von Gorup-Besanez (Ann. Chem. Pharm. 98, 28.) in der Thymus des Kalbes und Thyreoidea und Milz des Rindes, W. Müller (Ztschrft. f. rat. Med. 8, 130.) in einer Hydrocelsflüssigkeit, beobachtet.

Die Verf. untersuchten die Bernsteinsäurebildung aus Fett durch den Leib eines Fleischfressers. Füttert man einen Hund mit Fleisch und Fett, so scheidet derselbe stets bernsteinsaures Natrium im Harn ab. Um die Säure zu erhalten fällt man den Harn mit Barytwasser, den Barytüberschuss genau mit Schwefelsäure, neutralisirt dann mit Salzsäure, dampft ab und lässt Harnstoff und harnsaure Salze auskrystallisiren und fällt aus der Mutterlauge bernsteinsaures-, harnsaures- u. Chlor-Alkali, Harnfarbstoff und Kreatin mit Alkohol aus. Dieser Niederschlag abgepresst und in H_2O gelöst setzt nach dem harnsauren, neutrales, rhombisches bernsteinsaures Alkali ab, aus diesem oder dem mit Eisenchlorid gefällten Eisensalz wird die Bernsteinsäure rein erhalten. Ammoniak-, Silber-, Baryt- und Kalk-Salze dieser Säure sowie die freie Säure (welche bei 180° schmolz) und ihre Löslichkeitsverhältnisse zeigten keinen Unterschied mit den Verbindungen und Eigenschaften der Säure des Bernsteins.

Mehrere Hunde sowohl eingesperrt wie frei lebende zeigten im

Harn Bernsteinsäure. Bei ausschliesslicher Nahrung von täglich 1 Pfd. Fleisch und 1/4 Pfd. Schweinefett oder vielleicht weniger zweckmässig Rinderfett steigerte sich der Säuregehalt bis zu 2 Gr. bernsteinsaures Natrium in 800 C.C. Harn. Dagegen bei Pflanzenkost, nachdem der Hund sein eignes Fett verloren, verschwand die Bernsteinsäure im Harn. Die Bildung dieser Säure beruht also auf Oxydation der Säuren im Fett, ebenso wie Bernsteinsäure aus Salpetersäure und den Säuren der Fette neben andern Verbindungen erhalten werden kann. Die Verf. machen darauf aufmerksam, dass Robin und Verdeil (Traité de Chim. anatom. et physiolog. 3,423. Tafel 44,2.) das bernsteinsaure Natrium im Hundeharn wahrscheinlich schon beobachtet, aber *nicht erkannt* haben.

Der Hundeharn enthielt, wie gesagt, ferner Kreatin stets neben Kreatinin, besonders bei kreatinreicher Nahrung wie Pferdefleisch. (Auch dem Blute zugeführtes Kreatin geht in den Harn über, entsprechend der Erfahrung von Gorup-Besanez, dass Ozon Kreatin nicht verändert). Harnstoff, Kreatinin und Salze org. Säuren erhöhen die Löslichkeit des Kreatin's in Weingeist, daher es sich oft erst nach deren Entfernung abscheidet.

Die Harnsäure wurde bei Fleischnahrung stets als Natrium- und Ammoniumsalz bei Pflanzenkost (vielleicht neben oxals. Kalk) in abnehmender Menge, bei anhaltend gereichter ungenügender Nahrung gar nicht mehr beobachtet. Als der Hund, nach anhaltender Fettnahrung, Fett verweigerte, führte der Harn viel bernsteinsaures und harnsaures Alkali und viel Allantoïn, welches an seiner Krystallgestalt und Silberverbindung erkannt wurde. Vielleicht entsteht das Allantoïn wegen Beschlagnahme des Sauerstoffs durch Fette.

In den angeführten Fällen war die Bernsteinsäure im thierischen Leib durch Oxydation entstanden, im Nachfolgenden zeigen die Verf. dass sie auch im Thiere, wie bekanntlich ausserhalb desselben durch Reduction der Aepfelsäure entstehen kann.

Füttert man Kaninchen, die bei Wiesenheu und Kleie neben Harnstoff viel Hippursäure mit dem Harn absonderten, mit Mohrrüben (Daucus Carotta) so scheiden sie neben Harnstoff neutrales bernsteinsaures Kalium, wenig bernst. Na, selten bernst. Ca aus

und die Hippursäure oder Benzoësäure verschwindet fast aus dem Harn.

Es beruht dies auf einer Umwandlung der in den Mohrrüben enthaltenen Aepfelsäure in Bernsteinsäure, wie folgende Versuche zeigen.

Kaninchen mit Wiesenheu und Kleiebrei gefüttert, sonderten neben besonders viel hippursaurem Alkali geringe Mengen bernsteins. Alkalien ab, als sie aber 1—2 Gr. sauren äpfelsauren Kalk gefressen hatten schieden sie sehr viel bernsteinsaures-Kali und etwas Kalk ab. Ebenso verhielt sich ein längre Zeit mit Brod und Kartoffeln gefütterter Hund beim Genuss von 14 Gr. saurem äpfels. Kalk. Der Kalkgehalt des Harns dieser Thiere vermehrte sich nicht. Ein Theil der Aepfelsäure scheint zu verbrennen da nicht eine der Aepfels. entsprechende Menge Bernsteinsäure sich abschied, dagegen vermehrte sich die Harnsäureabscheidung und Allantoin trat auf wahrscheinlich aus dem oben angeführten Grunde. Nach Fütterung von neutralem äpfelsaurem Natron zeigte der Kaninchenharn nur sehr wenig bernsteinsaures Salz aber sehr viel kohlensaures Natron, ganz der Beobachtung Wöhler's entsprechend. Die Verf. machen darauf aufmerksam wie einflussreich das Metall des Salzes hier auf die Art der Zersetzung der Säure gewesen ist.

Die Umwandlung der Aepfelsäure in Bernsteinsäure ist mit der der Chinasäure in Benzoësäure (Hippursäure) zu vergleichen (Lautemann, Ann. Chem. Pharm. 125, 9 und Mattschersky, Arch. f. path. Anat. u. Phys. 28, 538.) daher kommen die Verf. zu folgender der Weismann'schen ähnlichen Ansicht.

„Sehr bemerkenswerth ist das Zurücktreten und fast gänzliche Verschwinden der Hippursäure aus dem Kaninchenharn bei ausschliesslicher Fütterung mit Mohrrüben; die Hippursäure wird geradezu von der Bernsteinsäure ersetzt, so fern auch nicht etwa Benzoësäure erscheint. Es geht hieraus wiederum hervor, dass die Bildung der Hippursäure und, was die Hauptsache zu sein scheint, der Benzoësäure in demselben direct von der Beschaffenheit der Nahrung, wahrscheinlich also von der Einfuhr gewisser Muttersubstanzen abhängig ist, und nicht ein ein für alle Male und von der Art der Nahrung unabhängiges Charakteristicum des Stoffwechsels im Pflanzenfresser-Organismus ist.“

Diese Ansicht würde durch die Versuche wiederlegt sein, nach denen Gramineen- sowie Kraut- und Wurzel-Nahrung dem Harn Hippursäure zuführen, wenn die Versuche nicht Chinasäure oder ähnliche Verbindungen unberücksichtigt liessen, die beim Durchgang durch den thierischen Leib Benzoësäure liefern, und in den meisten Pflanzennahrungen vorhanden sein können.

Endlich bemerken die Verfasser, dass der Kaninchenharn fast stets Harnsäure enthielt, also auch die Pflanzenfresser, wie dies auch Brücke (Müller's Archiv 1842, 91) fand, diese Säure abscheiden.

Ueber das Verhältniss des Albumins zum Caseïn.

Von Prof. *Schwarzenbach.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 133, 185).

Ebenso wie die Alkaloïde werden auch die Proteïnsubstanzen durch Kaliumplatincyanür aus ihren Lösungen gefällt. In alkalisch reagirenden Lösungen entsteht indess keine Trübung, aber nach dem Ansäuern der Mischung mit Essigsäure, oder in bereits sauren Lösungen erfolgt augenblicklich eine reichliche Fällung. Die Niederschläge sind schneeweiss und sehr voluminös, verdichten sich jedoch nach kurzer Zeit und trennen sich in Flockenform oder als zusammenhängende Coagula von der Flüssigkeit, die leicht auszuwaschen sind. Im Ueberschuss des Fällungsmittels sind sie leicht und vollständig löslich und werden durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt. Beim Trocknen, gleichgültig ob an der Luft, über Schwefelsäure oder bei 120° werden sie zuerst durchscheinend und traganthähnlich, zuletzt völlig durchsichtig und glasartig, nur der Fibrinniederschlag bräunt sich schon im Wasserbade. Im trocknen Zustande sind sie hart und so ausserordentlich spröde, dass sie zu staubfeinem Pulver zerrieben werden können, welches an der Luft sich nicht verändert. Beim Erhitzen bräunen sie sich zuerst, stossen dann nach Blausäure riechende Dämpfe aus, entzünden sich und hinterlassen ganz reinen Platinschwamm.

1) *Albumin.* Auf Zusatz von Kaliumplatincyanür zu einer

mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnten, mit Essigsäure angesäuerten und filtrirten Lösung von Hühnereiweiss entstand eine kleisterartige Masse, aus welcher sich nach kurzer Zeit die weisse Platinverbindung absetzte. Diese zersetzte sich nach dem Auswaschen und Trocknen leicht in der Glühhitze und hinterliess 5,54—5,57 Proc. Platin. Nimmt man mit Lieberkühn (Pogg. Ann. 86.) das Moleculargewicht des Eiweisses zu 1612 an, so berechnet sich mit Berücksichtigung von 2Cy + H der Platingehalt zu 5,59 Proc.

2) *Caseïn.* Der in der Caseïnlösung unter denselben Umständen, wie mit Eiweiss erhaltene Niederschlag, schied sich nicht, wie jener in Flocken ab, sondern zog sich allmählich von der Oberfläche der Flüssigkeit und den Wänden des Gefässes zurück und blieb endlich als ein compactes Coagulum in der Mitte des Gefässes. In der Glühhitze war er weit schwieriger zersetzbar, als die Albuminverbindung, es schien eine theilweise Schmelzung in der Masse einzutreten, die deren vollständige Verbrennung verhinderte, so dass von Zeit zu Zeit die Masse erkalten und zerkleinert werden musste. Immer aber blieb das Platin, obwohl chemisch rein, auffallend compact zurück. Der getrocknete Niederschlag enthielt 11,173—11,346 Proc. Platin, also genau doppelt so viel wie die Albuminverbindung.

Der Verf. hat in beiden Niederschlägen, durch Eintragen derselben in ein schmelzendes Gemisch von Kali und Salpeter den Schwefelgehalt bestimmt und auf die darin enthaltenen Proteïnstoffe berechnet. Die geringste Zahl, die für den Schwefel im Hühnereiweiss gefunden wurde, war 1,85 Proc. Die grosse Mehrzahl der Versuche ergab 2,1—2,2 Proc. Ganz entsprechend verhielt sich das Caseïn, bei welchem als Minimum, 0,9 gewöhnlich aber 1,1 Proc. gefunden wurde. Da hiernach der Schwefelgehalt sich höher ergiebt als bisher angenommen wurde, so glaubt der Verf., dass alle bisherigen Methoden zur Reinigung der Proteïnkörper behufs der Elementaranalyse einen Verlust im Schwefelgehalt bewirkt haben.

Für das Moleculargewicht des Albumins berechnet sich aus dem Platingehalt 5,57 Proc. die Zahl 1618, welche sehr genau mit der von Lieberkühn angegebenen übereinstimmt. Für das

Caseïn ergiebt der Platingehalt von 11,173 als Molekulargewicht die Zahl 731. Durch eine grössere Anzahl von Analysen werden wahrscheinlich diese Zahlen noch genauer bestimmt werden. Nimmt man für das Eiweiss die Zahl 1612 und für das Caseïn die Zahl 806 und dividirt mit diesen Zahlen in die gefundenen Procentzahlen, so ergiebt sich

	Albumin				Caseïn			
Pt	98,7 :	5,59	= 0,6	= 1	98,7 :	11,18	= 0,10	= 1
Cy + HCy	53 :	3,005	= 0,56	= 1	53 :	5,43	= 0,11	= 1
Eiweiss	1612 :	91,415	= 0,56	= 1	806 :	83,39	= 0,10	= 1

Es resultirt hier eine überraschende Uebereinstimmung der Verhältnisse mit der Annahme, dass der Verf. gestützt auf den Umstand, dass die Caseïnverbindung den doppelten Procentgehalt an Platin, und das Caseïn den halben Schwefelgehalt vom Eiweiss führt, zu dem Schluss gelangt, dass das Caseïn das halbe Moleculargewicht des Albumins besitzt und die Secretion des Caseïns nur darauf beruht, dass das Eiweissmolecul während seines Durchtritts durch die Membran in zwei gleichwerthige Hälften gespalten wird.

Ueber Aluminium-Aethyl und -Methyl.

Von *G. B. Buckton* u. *W. Odling*[1]).

Zur genaueren Feststellung des Atomgewichtes des Aluminiums schien es den Verf. wünschenswerth neue, flüchtige Verbindungen desselben darzustellen und sie wählten dazu die Aethyl- und Methylverbindungen des Aluminiums[2]), deren Darstellung sehr leicht nach dem von Frankland und Duppa kürzlich für das Zinkäthyl beschriebenen Verfahren gelang, nämlich durch Zerlegung des Quecksilberäthyls mit Aluminium.

Aluminium-Aethyl. Quecksilberäthyl[3]) wurde mit einem Ueber-

1) Von den Verf. übersandt.

2) Frühere Versuche darüber vergl. Cahours. Jahresb. f. Chem. f. 1859, 407 und 417.

3) Das Quecksilberäthyl scheint ein Körper von ausnehmend giftigen

schuss an Aluminiumschnitzel in einem zugeschmolzenen Rohre einige Stunden lang im Wasserbade erwärmt. Das Product wurde über Aluminium destillirt und in einem Wasserstoffstrome rektificirt. Das Aluminiumäthyl zeigte dann den constanten Siedepunkt 194°. Es bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die selbst bei —18° nicht erstarrte. An der Luft stösst es dicke, weisse Nebel aus; in dünnen Schichten der Luft ausgesetzt, entzündet es sich und brennt mit einer blauen, rothgesäumten Flamme, unter Verbreitung eines starken Rauches von Thonerde. Die Analyse derselben führte zur Formel $Al(C_2H_5)_3$ [1]. Die Dampfdichte wurde nach Gay-Lussac's Verfahren bei 234° zu 4,5 gefunden, während die Formel $Al(C_2H_5)_3$ 3,9 ergiebt.

Wasser zersetzt das Aluminiumäthyl mit explosionsartiger Heftigkeit. Jod zersetzt es unter Bildung von Jodäthyl. Aus trockner Luft absorbirt es Sauerstoff, indem wahrscheinlich ein dem Dioxy-Boräthyl analoger Körper entsteht.

Aluminium-Methyl. Entsteht auf dieselbe Weise und noch viel leichter als Aluminiumäthyl. Schon nach einmaliger Destillation zeigt es den constanten Siedepunkt 130°, bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die einige Grade über 0° zu einer prachtvollen, durchsichtigen, krystallinischen Masse erstarrte. Es entzündet sich an der Luft und verbrennt wie die Aethylverbindung. Die Analyse führte zur Formel $Al(CH_3)_3$. Drei Dampfdichtebestimmungen bei 220°—240° ausgeführt gaben im Mittel 2,80, während sich aus der Formel $Al(CH_3)_3$ die Zahl 2,5 berechnet. Aber wie das Bormethyl, so erhöht sich auch beim Aluminiummethyl die Dampfdichte bei niedriger Temperatur sehr bedeutend. So ergeben die Bestimmungen desselben bei 160°—163° 3,9—4,1 und zwei Bestimmungen bei 130°, unter Beimischung von Wasserstoff nach dem Verfahren von Playfair und Wanklyn, sogar 4,36—4,40, während sich aus der Formel $Al_2(CH_3)_6$ 5,0 berechnet.

Eigenschaften zu sein. Der so sehr talentvolle, bereits durch mehrere ausgezeichnete Abhandlungen aufs vortheilhafteste bekannte Dr. C. Ulrich ist vor wenigen Wochen, als ein Opfer seiner Beschäftigungen mit diesem Körper in London gestorben. B.

1) Al = 27, 5.

Diese Beobachtungen führten W. Odling zu folgenden Betrachtungen[1]:

Aus der spec. Wärme der Metalle folgt, dass das Atomgewicht der Metalle definirt werden kann, als diejenige Menge derselben, welche die gleiche spec. Wärme wie 108 Theilen Silber besitzt.

Aus der Dampfdichte der flüchtigen Metallverbindungen folgert man ebenso, dass das Atomgewicht der Metalle diejenige Menge derselben ist, welche in 2 Volumen ihrer flüchtigen Chlor-, Aethyl-Verbindung u. s. w. enthalten ist.

Nun ergiebt sich aus der spec. Wärme des Aluminiums das Atomgewicht desselben zu 27,5. Aus der von Deville beobachteten Dampfdichte des Chloraluminiums würde aber, nach der obigen Definition, das Atomgewicht des Aluminiums doppelt so hoch d. h. = 55 sein. Um diese Schwierigkeit zu heben, gaben einige Chemiker dem Chloraluminium die Formel Al_2Cl_6, wobei aber eine nicht weiter theilbare Menge des Metalls mit einer theilbaren Zahl erscheint. Denn darin stimmen ja Alle überein, dass die im Molekül Chloraluminium enthaltene Menge Aluminium, die kleinste Menge dieses Metalls in irgend einer Aluminiumverbindung ist. Daraus wird man dann zum Schlusse geführt, dass das *Chloraluminium eine abnorme Dampfdichte zeigt* und dass es gewiss Aluminiumverbindungen geben wird, deren Dampfdichten dem obigen Gesetz folgten. Die Versuche Buckton's und des Verf.'s haben diese Vermuthung bestätigt. Die Dampfdichten der Aethyl- und Methylverbindung des Aluminiums führen zu den Formeln $Al(C_2H_5)_3$ und $Al(CH_3)_3$ und ergaben daher für das Atomgewicht des Aluminiums 27,5, übereinstimmend mit der aus der specifischen Wärme dieses Elementes abgeleiteten Zahl. Das eigenthümliche Verhalten des Aluminiummethyls endlich zeigt ebenfalls deutlich, dass die bisher beobachtete Dampfdicht des Chloraluminiums eine abnorme ist.

1) Vorgetragen in der Royal Institution am 3. Febr. 1865.

Verhalten von Benzoësäureäther und Nitrobenzoësäureäther gegen Brom.

Vom Privatdoc. Dr. *Alexander Naumann*.

(Ann. d. Ch. u. Ph. 133, 199).

Nach Crafts zersetzt sich der Essigäther mit Brom nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}=\left.\begin{matrix}C_2H_2BrO\\H\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Br\end{matrix}\right\}$$

Anders verhalten sich die Aether der Benzoë- und Nitrobenzoësäure. Je 5 Grm. Benzoëäther wurden mit 5,3 Grm. Brom in zugeschmolzenen Röhren anfänglich im Wasserbade und da keine lichtere Färbung des Röhreninhaltes erfolgte, im Oelbade zwischen 170° und 270° erhitzt. Nach 2—3 Stunden war das freie Brom fast oder ganz verschwunden. Beim Oeffnen der Röhren entwich unter schwachem Druck Bromwasserstoffsäure. Der Inhalt derselben schmolz beim Behandeln mit heissem Wasser anfangs und löste sich dann allmählich unter Zurücklassung von wenigem, schmutzigem Oel und unter Entbindung des Geruchs von Aethylenbromid auf. Aus der filtrirten Lösung schied sich beim Erkalten reine Benzoësäure ab. Durch Ausziehen des Röhreninhaltes mit wasserfreiem Aether hat der Verf. sich überzeugt, dass derselbe die Säure selbst und nicht etwa deren Anhydrid oder die Bromverbindung ihres Radicals enthielt.

Als der Röhreninhalt über 100° erhitzt wurde, bis die gebildete Benzoësäure stark zu sublimiren begann, ging besonders von gegen 130° an ein unter vorgelegtem Wasser sich absetzendes Oel über, das der Verf. wegen seines Geruchs und aus dem Resultate einer Brombestimmung für Aethylenbromid hält[1]). Die Zersetzung des Benzoësäureäthers erfolgt demnach nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O+\left.\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right\}=\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\H\end{matrix}\right\}O+C_2H_4Br_2.$$

Der Nitrobenzoësäureäther zersetzte sich bei 170°—200° in derselben Weise in freie Nitrobenzoësäure und Aethylenbromid.

1) Wahrscheinlicher gebromtes Bromäthyl. F.

Die so erhaltene Nitrobenzoësäure schmolz bei 141°—142°. Da dies mit dem von Mulder bei 127° gefundenen Schmelzpunkt nicht stimmte hat der Verf. reine Nitrobenzoësäure durch Zersetzung des Aethers mit heisser Kalilauge dargestellt und gefunden, dass diese ebenfalls bei 141°—142° schmilzt, dass aber durch stärkeres Erhitzen und insbesondere durch kleine Beimengungen von Benzoësäure der Schmelzpunct bedeutend herabgedrückt wird.

Neben der durch obige Gleichung ausgedrückten Hauptumsetzung finden aber noch Nebeneinwirkungen statt, wie das Auftreten von Bromwasserstoff beweist. Als Nebenproducte scheinen die Bromide oder gebromten Bromide der Säureradicale und vielleicht Bromsubstitutionsproducte des Aethylenbromids aufzutreten. Beim Nitrobenzoëäther wurde unter 4 Versuchen zweimal das Auftreten eines in Aether, kaltem Alkohol und Wasser unlöslichen, grau- oder gelbweissen, stickstoffhaltigen, bromfreien Pulvers bemerkt, welches bei 150° schmolz und zu einer glasähnlichen, etwas zähen Masse erstarrte, die beim Erwärmen unter Aufblähen krystallisirte. Diese Substanz ist eine schwache Säure. Ihr Ammoniaksalz krystallisirte und die Lösung desselben gab mit Chlorbarium ein körniges, schmelzbares Barytsalz.

Beitrag zur Kenntniss des Tyrosin's.

Von *R. Schmitt* u. *O. Nasse*.

(Ann. d. Ch. u. Ph. 133, 211).

Das bis jetzt bekannte Verhalten des Tyrosin's macht es wahrscheinlich, dass dasselbe eine Amidosäure ist und als ein Abkömmling der Salicylsäure betrachtet werden kann. Für diese Auffassung spricht besonders die Bildung von Chloranil bei der Einwirkung von Chlor, das Auftreten von Phenol bei der trocknen Destillation, die Reaction der Tyrosinschwefelsäure mit Eisenchlorid, welche ganz gleich mit der der Sulfosalicylsäure ist und die Fähigkeit des Tyrosin's, ebenso wie die Salicylsäure 2 Reihen von Salzen mit den Metallbasen zu bilden. Nach dieser Auffassung würde das Tyrosin als Salicylsäure zu betrachten sein, in der ein

Wasserstoffatom durch Aethylamid vertreten ist, es würde zur Salicylsäure in ähnlichem Verhältniss stehen, wie das Sarkosin zur Essigsäure.

Die Verf. haben zur Prüfung dieser Ansicht versucht das Tyrosin durch Erhitzen von Jodsalicylsäure mit Aethylamin darzustellen, allein bis jetzt ohne Erfolg. Bei 120° erfolgte keine Einwirkung und als die Temperatur auf 130° gesteigert wurde, war die Einwrikung zu weit gegangen. Ein anderer Versuch durch Erhitzen von Amidosalicylsäure mit Jodäthyl die äthylirte Amidosalicylsäure darzustellen, führte ebenfalls nicht zum Ziel da bei 140° keine Einwirkung stattfand.

Die Amidosalicylsäure zerlegt sich nach den früheren Mittheilungen von Schmitt (Habilitations-Abhandlung Marburg 1864) beim Erhitzen in Kohlensäure und Oxyphenylamin. Wenn das Tyrosin eine äthylirte Amidosalicylsäure ist, so stand zu erwarten, dass es sich beim Erhitzen ebenso in Kohlensäure und äthylirtes Oxyphenylamin spalten lassen würde. Beim Erhitzen grösserer Mengen von Tyrosin bildet sich indess, wie bereits Städeler angegeben, neben kohlensaurem Ammoniak ein stark nach Phenol riechendes, öliges Destillat. Wenn aber sehr kleine Mengen von Tyrosin in dünnwandigen Probirröhrchen im Oelbad bei 270° oder sehr vorsichtig und allmählig über der Flamme erhitzt werden, so schmilzt es, bläht sich auf und bildet ein weisses Sublimat. Es wurden circa 6 Gr. Tyrosin in 100 Reagensröhrchen vertheilt und auf die angegebene Weise behandelt. Die stark alkalische gelbliche Lösung der Sublimate in heissem Wasser, liess sich nicht durch Eindampfen concentriren. Sie wurde deshalb mit Salzsäure neutralisirt und verdunstet. Die salzsaure Verbindung krystallisirt nach wiederholtem Umkrystallisiren in langen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln und bildet mit Platinchlorid ein schön krystallisirendes, schwach gelbliches Doppelsalz. Das schwefelsaure Salz ist schwerer löslich und krystallisirt in prachtvollen, langen, weissen Nadeln. Auch das salpetersaure und essigsaure Salz krystallisiren schön. Die Abscheidung der freien Base gelang nicht wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit.

Die Analyse des salzsauren Salzes führte zu der Formel $C_8H_{11}NO,HCl$. Es war demnach salzsaures Aethyloxyphenylamin.

Durch diese Spaltung ist ein weiterer Stützpunct für die Auffassung des Tyrosin's als Aethylamidosalicylsäure gewonnen.

Notiz über das Verhalten des Mesithylen's gegen chromsaures Kali und Schwefelsäure.

Von *Rudolph Fittig.*

Wird reines Mesitylen mit einem Gemisch von 2 Th. saurem chromsaurem Kali und 3 Th. mit ihrem 3fachen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure so lange am umgekehrten Kühler gekocht, bis der Kohlenwasserstoff ganz oder nahezu ganz oxydirt ist, so scheidet sich beim Erkalten keine Spur einer schwer löslichen Säure ab; verdünnt man die Masse aber mit vielem Wasser und destilirt, so geht eine sehr saure, nach Essigsäure riechende Flüssigkeit über. Durch Neutralisiren derselben mit kohlensaurem Baryt wurde daraus ein sehr leicht lösliches, schwer krystallirendes Barytsalz, aus diesem mit schwefelsaurem Kali ein zerfliessliches auch in Alkohol sehr leicht lösliches Kalisalz erhalten, welches mit salpetersaurem Silber einen weissen aus heissem Wasser in farblosen glänzenden Blättchen krystallisirenden Niederschlag gab. Die Eigenschaften dieser 3 Salze, ihre Reaction mit Eisenchlorid und die Analyse des Silbersalzes zeigten, dass es vollständig reine essigsaure Salze waren. Diese Umwandlung eines aus dem Aceton dargestellten aber nach seinem ganzen sonstigen Verhalten zur Gruppe der aromatischen Verbindungen gehörenden Kohlenwasserstoff's in Essigsäure, scheint mir von grossem Interesse zu sein, da sie zeigt, dass in diesem Kohlenwasserstoffe die Atome ganz anders gelagert sein müssen, als in den Homologen des Benzols, dass wenn ich mich so ausdrücken darf, der Kohlenwasserstoff seinen Ursprung nicht verleugnen kann. Das angewandte Mesitylen war durch lange fortgesetzte fractionirte Destillation, zuletzt über metall. Natrium gereinigt, es siedete constant bei 162^0, ging mit rauchender Salpetersäure schon in der Kälte vollständig in die prachtvoll krystallisirende Dinitroverbindung, mit einem Gemisch von Salpeter- und Schwefelsäure in Trinitroverbindung über und lieferte bei der

Analyse Zahlen, die genau mit den berechneten übereinstimmten. Dass indess die Essigsäure nicht von einer Verunreinigung des Material's herrührte, folgt auch daraus, dass aus 2 Grm. Mesitylen, ohne dass sehr grosse Vorsicht bei der Condensation angewandt und die Oxydation der letzten Spuren von Kohlenwasserstoff abgewartet war, 2,3 Grm. chemisch reiner essigsaurer Baryt erhalten wurde. Führt man die Oxydation zu Ende, so scheint die Essigsäure das einzige Oxydationsproduct zu sein, wenigstens gelang es mir nicht ein zweites aufzufinden, denn beim weitern Verdunsten der destillirten Flüssigkeit krystallisirte reiner Chromalaun aus. Unterbricht man die Oxydation aber früher, so kann man eine geringe Menge einer in kaltem Wasser ziemlich schwierig löslichen, in Prismen krystallisirenden unzersetzt, sublimirbaren Säure erhalten, die besonders dadurch characterisirt ist, dass ihr in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Barytsalz aus heissem Wasser in langen stark glänzenden Nadeln krystallisirt. Diese Säure ist offenbar ein intermediäres Product, welches auf diese Weise nur sehr schwierig in etwas grösserer Menge rein zu erhalten ist. Vielleicht wird dies bei Anwendung von verdünnter Salpetersäure als Oxydationsmittel gelingen.

Notiz über amerikanisches Steinöl.

Von *Carl Schorlemmer.*

Nach Pelouze und Cahours enthält das amerikanische Steinöl keine Kohlenwasserstoffe aus der Benzolreihe während ich früher diese Körper in gereinigtem Steinöle fand; da dies möglicher Weise auf einer zufälligen oder absichtlichen Verunreinigung beruhen konnte, so suchte ich mir ächtes rohes Steinöl zu verschaffen, konnte aber leider kein pennsylvanisches erhalten, da dass rohe schon seit längerer Zeit nicht mehr auf dem Liverpooler Markte erscheint. Aber in ächt schwarzem canadischem Steinöle konnte ich mit Leichtigkeit die Benzolkohlenwasserstoffe nachweisen, indem ich den bei der Rectification unter 150° siedenden übergehenden Theil, mit rauchender Salpetersäure behandelte und die durch Wasser abgeschiedenen Nitroverbindungen, die nach Nitrobenzol rochen,

der Einwirkung von Zinn und Salzsäure aussetzte und die so erhaltene Lösung mit Kalilauge destillirte. Das wässrige Destillat, in dem ölige Tröpfchen schwammen, roch nach Anilin, und gab die schönste Purpurfarbe mit unterchlorigsaurem Natron. Eins der öligen Tröpfchen wurde mit wenig Quecksilberchlorid erhitzt, wodurch die characteristische Rosanilinreaction hervorgerufen wurde. Bei der Reinigung des zwischen 150°—170° siedenden rectificirten Steinöls, das zur Gewinnung von Decatylwasserstoff diente, wurde eine krystallisirte Nitroverbindung erhalten, die bei der Analyse Zahlen gab, welche sehr nahe mit der Zusammensetzung von Trinitrocumol $C_9H_9(NO_2)_3$ stimmten.

Untersuchungen über die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2}.

Von *Carl Schorlemmer*[1].

In verschiedenen früheren Mittheilungen habe ich gezeigt, dass man durch die Einwirkung von Chlor auf die s. g. Alkoholradicale, Chloride erhält, welche mir identisch erschienen mit den Chloriden, welche man durch diese Behandlung aus den isomeren Hydrüren darstellen kann; und ich zog aus den Ergebnissen meiner Arbeiten den Schluss, dass Aethylwasserstoff identisch mit dem Radical Methyl ist; während ich es eine offne Frage liess, ob man die kohlenstoffreicheren Glieder, Aethyl-Amyl und Heptylwasserstoff, u. Amyl u. Decatyl od. Rutylwasserstoff, ebenfalls als identisch betrachten muss oder ob hier Fälle von physikalischer Isomerie vorliegen. Die nachfolgenden Versuche sind zur Beantwortung dieser Frage mit den oben erwähnten Kohlenwasserstoffen angestellt worden, und, obgleich dieselben meine frühere Ansicht, dass zwischen den beiden Reihen kein chemischer Unterschied stattfinde, vollständig bestätigen, sind die Ergebnisse nicht so bestimmt, als ich es wünschen möchte. Ich hoffe durch nähere Untersuchung der betreffenden Alkohole die Sache zu entscheiden, aber leider ist die Ausbeute an reinem Product, aus einer verhältnissmässig grossen Menge des Kohlenwas-

1) Vom Verf. eingesandter Auszug einer vor der Royal Society in London gelesenen Abhandlung. (C = 12; O = 16).

serstoffs sehr gering. Im besten Falle erhält man nur ein Drittel der Menge von Chlorid, welche sich bei glatter Reaction bilden sollte, und dieses zersetzt sich bei der Umwandlung in das Acetat, namentlich bei den kohlenstoffreichen Körpern zum grössten Theile in den Kohlenwasserstoff aus der Reihe C_nH_{2n}; so dass nur eine kleine Menge des Aethers erhalten wird, um daraus den reinen wasserfreien Alkohol zu gewinnen; bei dessen Darstellung noch Verluste unvermeidlich sind, welche die Ausbeute weiter vermindern. Verschiedene andre Methoden, welche ich zur Darstellung des Alkohols versuchte, haben noch ungünstigere Resultate gegeben.

Die im Folgenden erwähnten spezifischen Gewichte sind mit Wasser von 4° verglichen, die Siedepunkte sind mit der nöthigen Correctur versehen.

I. *Heptyl-Verbindungen.* Bei der Darstellung von Aethyl-Amyl nach Würtz's Methode bilden sich immer geringe Mengen von Aethyläther und Aethyl-Amyläther, was leicht durch Spuren von Feuchtigkeit, welche nur schwierig vollständig auszuschliessen sind, so wie auch durch geringe Mengen in den Jodiden enthaltenen Alkoholen, seine Erklärung findet. Um dieselben zu entfernen behandelte ich das rohe Aethyl-Amyl, von dem durch fractionirte Destillation das gleichzeitig sich bildende Amyl so viel als möglich entfernt war, mit einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure, wodurch zugleich Spuren von Jodiden welche hartnäckig anhaften, zerstört werden. Das so gereinigte und mehrmals über Natrium rectificirte Aethyl-Amyl besitzt genau den schwach ätherischen Geruch des Heptylwasserstoffs; es siedet bei 90°—91° und hat bei 17°,5 das specifische Gewicht 0,6819.

Meinen früheren Beobachtungen zu Folge liegt der Siedepunkt des Heptylwasserstoffs bei 98°. Aber ich habe mich neuerdings überzeugt, dass diese Angabe zu hoch ist; der Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs erniedrigt sich durch wiederholtes Behandeln mit einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure. Ich liess durch Herrn C. R. Wright, auf solche Weise wohl gereinigtes Hydrür, so lange fractionirt destilliren, bis durchaus keine weitere Erniedrigung im Siedepunkte beobachtet werden konnte und derselbe erhielt am Ende eine beträchtliche Menge, welche

constant bei 90°—92° kochte; während nach Cahours und Pelouze der Siedepunkt des Heptylwasserstoffs bei 92°—94° liegt. Die Bestimmung der Dampfdichte ergab 3,45 und 3,46; die berechnete Dampfdichte ist 3,46. Dabei hatte sich aber das spezifische Gewicht kaum verändert; dasselbe wurde bei 15° zu 0,7148 gefunden, während ich früher für das spezifische Gewicht des bei 98° siedenden Hydrürs bei 15°,5 0,7149 fand und die Dampfdichte zu 3,56.

Das aus dem Aethyl-Amyl erhaltne Chlorid $C_7H_{15}Cl$ siedet bei 146°—148° und hat bei 16,5° das spezifische Gewicht 0,8814, während das aus dem Hydrür dargestellte den Siedepunkt 148°—150° und bei 15° das spezifische Gewicht 0,903 hat; Chlorid von einer anderen Darstellung siedete bei 147°—149° und ergab bei 19° das spezifische Gewicht 0,8965. Diese Chlorverbindungen, so wie die im Folgenden erwähnten Derivate des Heptylwasserstoffs sind indessen alle aus dem bei 98° siedendem Kohlenwasserstoff dargestellt worden.

Wird das aus Aethyl-Amyl erhaltne Heptylchlorid mit Eisessig und Kaliumacetat in zugeschmolzenen Glasröhren auf 160°-180° so lange erhitzt, als noch Bildung von Chlorkalium stattfindet, so bildet sich genau, wie bei dem vom Hydrür abgeleiteten Chlorid, Heptylacetat und Heptylen, welche sich leicht durch fractionirte Destillation trennen lassen. Das so erhaltne und durch Rectification über Natrium wohl gereinigte Heptylen hat den Siedepunkt 93°—95° und das spezifische Gewicht 0,7060 bei 12,5°. Es ist eine schwach lauchartig riechende Flüssigkeit, sehr ähnlich der aus Heptylwasserstoff erhaltnen, welche letztere zum grössten Theil zwischen 95°—97° destillirt, aber selbst nach wiederholter Rectification einen geringen höher siedenden Rückstand hinterlässt; und welche bei 17°,5 das spezifische Gewicht 0,7383 ergab.

Der Siedepunkt der Flüssigkeit aus der das Heptylen abgeschieden worden steigt rasch über 170° und wird gegen 180° constant, wo reines Heptylacetat überdestillirt; dasselbe besitzt einen angenehmen Birnengeruch, hat bei 16°,5 das spezifische Gewicht 0,8707 und siedet bei 178° - 180°; der aus dem Hydrür erhaltene Aether hat den Siedepunkt 179°—180° und bei 19° das spez. Gew. 0,8868.

Durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge erhält man leicht aus dem Aether den Heptylalkohol $C_7H_{16}O$, welcher nachdem er durch Behandeln mit Chlorcalcium und Rectification über ein Stückchen Natrium getrocknet worden eine bewegliche farblose Flüssigkeit darstellt, von durchdringendem Geruch, der dem des Hexylalkohols sehr ähnelt, aber zugleich an Octylalkohol erinnert. Der Siedepunkt liegt bei 163° – 165°; das spezifische Gewicht wurde bei 13,°5 zu 0,8291 gefunden. Der aus dem Heptylwasserstoff dargestellte Alkohol siedet bei 164° — 165° und hat bei 16° das spezifische Gewicht 0,8479. Beide Alkohole besitzen ziemlich denselben Geruch, doch scheint der Geruch des Hydrür-Alkohols weniger rein, als ob er durch eine Beimischung verdeckt wäre.

Beide Alkohole lösen sich leicht in concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmung und schwacher Bräunung. Verdünnt man nach mehrstündigem Stehen mit Wasser, so scheidet sich eine geringe Menge einer theerartigen Masse ab und die klare Lösung enthält eine Sulphosäure, aus der ich das Barytsalz darzustellen suchte. Leider gelang es mir durchaus nicht, dasselbe crystallisirt zu erhalten, die Lösung trocknete sowohl im Wasserbade, als unter der Glocke über Schwefelsäure immer zu einem dicken Syrup ein, der nichts Crystallinisches erkennen liess und langsam zu einer gummiartigen Masse erhärtete, welche sich in der kleinsten Menge von Wasser und Weingeist klar löste, welche Lösung wieder als Gummi eintrocknete.

Die kleine Menge des aus Aethyl-Amyl gewonnenen Alkohols, welche mir zu Gebote stand, verhinderte mich vorläufig den Versuch im grösseren Massstabe zu wiederholen, wobei wohl bessere Resultate erhalten worden wären.

Um die Oxydationsproduckte der beiden Alkohole zu studiren wurden dieselben mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure behandelt; das Destillat mit Sodalösung geschüttelt und das Ungelöstbleibende wiederholt der Einwirkung der oxydirenden Mischung unterworfen. Aus der Lösung des Natriumsalzes wurde durch verdünnte Schwefelsäure eine ölförmige Säure abgeschieden welche in beiden Fällen durch Analyse des Silbersalzes sich als Oenanthylsäure erwies. Ausserdem wurden kleine Mengen einer Flüssigkeit erhalten die zwischen 150°—160° siedete, den characteristi-

schen Geruch des Oenanthols und dessen Eigenschaft besass mit Natriumbisulphit eine crystallisirte Verbindung zu bilden.

II. *Decatyl Verbindungen.* Das Amyl, welches ich zu meinen Versuchen benutzte, wurde wie das Aethyl-Amyl der Behandlung mit einem Gemische von Salpetersäure und Schwefelsäure unterworfen, um Spuren von Amyläther und Amyljodid zu entfernen. Es siedete bei 158°—159° und hatte bei 14° das spezifische Gewicht 0,7275.

Der Decatyl- oder Rutylwasserstoff wurde aus rectificirtem amerikanischen Steinöl gewonnen. Ich fand den Siedepunkt dieses Kohlenwasserstoffs etwas niedriger als Pelouze und Cahours, nämlich 157°—159°; bei 14° zeigte er das spezifische Gewicht 0,7461. Die beiden Kohlenwasserstoffe lassen sich durch den Geruch nicht unterscheiden, welcher überhaupt bei allen wohl gereinigten Radicalen sowohl, als Hydrüren ganz derselbe ist, mit dem einzigen Unterschied, dass er um so mehr hervortritt, je flüchtiger der Körper ist

Das aus Amyl gewonnene Decatylchlorid siedet bei 203°—205°. Das spezifische Gewicht ist 0,8739 bei 14°; das aus dem Hydrür dargestellte hat denselben Siedepunkt 203°—205° und bei 16,5° das spezifische Gewicht 0,8950.

Der Geruch des ersteren ist ziemlich durchdringend und angenehm obstartig, der des letzteren schwächer, von einem unangenehmen Nebengeruche begleitet; es besitzt im Anfange eine schwach gelbliche Farbe, wie schon Pelouze und Cahours angaben; es kann jedoch durch wiederholte Rectification farblos erhalten werden, wobei eine geringe Menge eines braunen Rückstandes erhalten wird.

Beide Chloride werden durch Erhitzen mit Kaliumacetat und Eisessig in zugeschmolznen Glasröhren zersetzt; als Hauptproduckt erhält man Decatylen (Diamylen) $C_{10}H_{20}$. Das aus dem Amyl erhaltne siedet bei 160—161° und hat bei 18° das spezifische Gewicht 0,7488; das vom Hydrür abgeleitete siedet bei 157°—159° und hat bei 12° das spezifische Gewicht 0,7596. Beide sind farblose bewegliche schwach riechende Flüssigkeiten.

Das in viel kleinerer Menge vorhandne Zersetzungsproduckt

ist Decatylacetat $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{21}\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$; das aus Amyl dargestellte hat das spezifische Gewicht 0,8711 bei 11°, es siedet 227°—230° und besitzt einen angenehmen Geruch nach Orangen; das aus dem Hydrür abstammende zeigt den Siedepunkt 226°—230° und bei 15° das spezifische Gewicht 0,8758; der Geruch desselben ist dem des ersteren ähnlich, nicht ganz so angenehm.

Dieser Aether wird leicht durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge zersetzt unter Bildung des Decatylalkohols $C_{10}H_{22}O$. Mittelst Chlorcalcium getrocknet und über ein wenig Natrium rectificirt kocht derselbe bei 210°—215°. Der von Amyl abstammende hat bei 12° das spezifische Gewicht 0,8257 und der vom Hydür 0,8380 bei 14°. Der erstere hat einen sehr lieblichen Geruch, der an die duftenden Blüthen von Daphne odorata aber auch zugleich an den des aus Ricinusöl dargestellten Caprylalkohol erinnert; der aus Hydrür erhaltene Alkohol riecht ähnlich aber nicht ganz so angenehm.

Das nähere Studium dieses Alkohols musste ich leider vorläufig hinausschieben, bis mir grössere Mengen zu Gebote stehen. In concentrirter Schwefelsäure lösen sich beide leicht unter Erwärmung; aber es gelang mir nicht Salze der Decatylschwefelsäure in zur Analyse tauglichem Zustande zu gewinnen; das Kalksalz ist sehr löslich in Wasser und in Alkohol, es konnte aber nicht krystallisirt erhalten werden. Die Oxydationsproduckte der Alkohole habe ich bis jetzt nicht studirt.

Aus dem hier Mitgetheilten geht mit Sicherheit hervor, dass die von mir früher ausgesprochene Ansicht, dass kein chemischer Unterschied in den beiden Reihen dieser Kohlenwasserstoffe stattfindet, die richtige ist. Auch die beobachteten Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften, wie in den Siedepunkten, verschwinden je vollständiger und genauer diese Kohlenwasserstoffe untersucht werden. Anderseits kann man allerdings nicht die oft ziemlich grossen Differenzen übersehen, die zwischen den spezifischen Gewichten, der aus Steinkohlennaphta und Steinöl dargestellten Kohlenwasserstoffe und denen der s. g. Radicale so wie ihrer verschiedenen Derivate, stattfinden. Es ist eine bekannte Thatsache, dass man aus einem Gemische von homologen Verbin-

dungen durch fractionirte Destillation allein keinen reinen Körper abscheiden kann. Ich habe mich durch längeres Arbeiten über diesen Gegenstand überzeugt, dass man bei der Gewinnung eines Kohlenwasserstoffs aus dem Steinöl ziemlich leicht die niegriger sinkenden Verbindungen trennen kann, während Spuren von höher siedenden sehr hartnäckig anhaften. Hat man nämlich endlich einen Kohlenwasserstoff erhalten, welcher vollständig zwischen 2° destillirt, und daraus ein ebenfalls constant siedendes Chlorid dargestellt, so wird das daraus gewonnene Acetat auch zum grössten Theil zwischen 2° überdestilliren aber es bleibt immer, selbst nach wiederholter Rectification eine kleine Menge einer höher siedenden Flüssigkeit zurück und ganz dasselbe wiederholt sich beim Alkohol, auch wenn derselbe aus constant siedendem Acetat dargestellt worden; während von einem constant siedenden Radical, constant siedende Derivate erhalten werden, welche farblos von Anfang an sind, während die Derivate der Kohlenwasserstoffe aus dem Steinöl gewöhnlich gelblich gefärbt erscheinen, bei der Destillation braune Rückstände hinterlassen und wenn sie endlich farblos erhalten worden, färben sie sich nach einiger Zeit wieder und setzen braune Flocken ab. Diese Beobachtungen so wie der unangenehme Beigeruch, der den letzteren Verbindungen fast immer anhaftet, zeigen dass dieselben wie die Kohlenwasserstoffe, von welchen sie abstammen, Verunreinigungen enthalten, welche nicht ganz zu beseitigen sind und die jedenfalls das spezifische Gewicht dieser Körper erhöhen müssen; Dale hat ausserdem gezeigt, dass die Kohlenwasserstoffe, welche man von Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ erhält, ebenfalls niedere spezifische Gewichte haben, als die aus dem Steinöl und Steinkohlennaphta.

Mir erscheint es als sehr wahrscheinlich, dass *nur eine Reihe* der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} existirt. Nach dem Vorschlage v. Brodie betrachtet man gewöhnlich die Constitution der Hydrüre und der sogenannten Radicale als ähnlich der von Alkohol und vom Aether beziehnungsweise; aber während in den letzteren Verbindungen die Atomgruppen H und C_2H_5 und C_2H_5—C_2H_5 durch ein dazwischen gelagertes Sauerstoffatom getrennt sind, sind in den ersteren alle Kohlenstoffatome genau in einer und derselben Weise aneinandergelagert, so dass man die Constitution

dieser Kohlenwasserstoffe nur auf eine Art graphisch darstellen kann[1]).

Will man indess, so lange die Identität zwischen den s. g. Radicalen und den Hydrüren nicht schärfer bewiesen ist, diese beiden Reihen noch unterscheiden, so muss man nothgedrungen auch 2 Reihen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, der normalen Alkohole u. s w. unterscheiden, deren entsprechende Glieder nur physikalisch verschieden wären und die man dann als absolute Isomerien[2]) auffassen müsste.

Ueber die Ursachen der so häufig in den aromatischen Verbindungen auftretenden Isomerien sowohl als über den Grund der Homologie bei diesen Körpern, haben die schönen Arbeiten von Fittig über die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe sehr viel Aufklärung verschafft. Fittig glaubt, dass ähnliche Beziehungen, wie er sie bei diesen Verbindungen nachgewiesen hat, auch bei den Kohlenwasserstoffen aus der Sumpfgasfamilie stattfinden; aber Fittigs isomere Kohlenwasserstoffe gehören dem Gebiete der Metamerie an[3]), während wir, nach allen jetzt bekannten Thatsachen, die Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{2n+2} nur als auf eine und dieselbe Weise construirte Körper ansehen können.

Kritik einer Abhandlung von A. Kekulé über die Bedeutung der specifischen Wärme. Von *Lothar Meyer.* — Am 23. Jan. d. J. hat H. Sainte-Claire Deville der pariser Akademie eine Note von A. Kekulé überreicht[4]), welche im wesentlichen Betrachtungen über die Beziehungen der specifischen Wärme zum Atom- und Molekulargewichte enthält. Der Verfasser selbst sagt in derselben, man werde in ihr, wie er glaube, neben einigen Schlüssen, die ihm neu zu sein schienen, auch die Form des Gedankenganges etwas abweichend und vielleicht die Ideen selbst etwas verändert finden. Dieses müssen wir ihm ohne Frage zugeben; aber die ein-

1) Vergl. „On the Theory of isomeric compounds by Dr. A. Crum Brown Transact. Royal. Soc. Edinburgh 23. [8], 707.

2) Ich halte diesen Ausdruck für bezeichnender, da der Ausdruck physikalische Isomerie in verschiedenem Sinne aufgefasst wird.

3) Vergl. Kekulé über die Constitution u. s. w. diese Zeitschrift N. F. I, 179.

4) Compt. rend. 1865. Nro. 4, 174. Diese Zeitschrift 1865, 155.

geführten Aenderungen sind keine Verbesserungen; sie befinden sich in einem sehr bedenklichen Conflicte mit den Lehren der mechanischen Wärmetheorie, ja mit der Mechanik überhaupt. Dieser Conflict ist fundamentaler Natur. Die wesentlichsten Punkte desselben aufzudecken ist wohl kein ganz überflüssiges Unternehmen, und scheint sogar geboten, da der Name des um die Entwickelung der theoretischen Chemie so hoch verdienten Verfassers leicht manchen Leser von einer sorgfältigeren Prüfung der Sache abhalten könnte.

Der Verfasser jener Note lässt die spec. Wärme jeder beliebigen chemischen Verbindung bestehen aus zwei zu unterscheidenden Theilen. Ein Theil der zugeführten Wärme steigere die lebendige Kraft der Bewegung der Molekeln als solcher; *ein anderer leiste eine Arbeit im inneren der Molekeln, er erhöhe die Atombewegungen im inneren des Systemes von Atomen (der Molekel).* Diese letzteren Sätze sind mit sich selbst im Widerspruch; denn wenn eine gewisse Wärmemenge eine Arbeit leistet, so kann sie nicht zugleich irgend welche lebendige Kraft vermehren. Arbeit leisten heisst eben soviel als lebendige Kraft in todte Kraft [1]) umsetzen, lebendige Kraft vernichten, um eine den wirkenden Kräften entgegen gerichtete Verschiebung des Massensystemes zu bewirken. Die mechanische Wärmetheorie beruht gerade wesentlich auf dem Satze, dass keine Arbeit geleistet werden kann, ohne dass eine derselben äquivalente Menge lebendiger Kraft vernichtet werde.

Indem so der Verfasser den allgemein geltenden Definitionen entgegen die Ausdrücke „Arbeit“ und „lebendige Kraft“ als gleichbedeutend mit einander verwechselt, übersieht er die bei der Erwärmung der Körper wirklich geleistete Arbeit und kommt dadurch zu dem Ausspruche, es gebe eigentlich gar keine durch Ausdehnung latent werdende Wärme. Zugleich entgeht ihm auch die naturgemässe und längst hergebrachte Scheidung der bei der Temperaturerhöhung verbrauchten Wärme in den Theil, der zu (äusserer oder innerer) Arbeit verbraucht wird und daher als Wärme (d. i. lebendige Kraft) verschwindet, und den anderen Theil, der als lebendige Kraft übertragen wird. Erst auf letzteren Theil lässt sich die vom Verfasser gebrauchte Trennung in die den Molekeln als solchen zukommenden, also allen ihren Theilen gemeinsamen Bewegungen und in die relativen Bewegungen der einzelnen Atome in jeder Molekel anwenden. Diese Trennung ist ideell zulässig und kann zweckmässig sein; sie lässt sich aber auf beliebig viele Weisen durchführen und bleibt stets eine eine willkührliche Annahme einschliessende mathematische Fiction. Dass, wie der Verfasser will, die Temperatur nur von einer allen Atomen

---

1) Für welchen ursprünglichen, von Leibnitz (Acta Erudit. Lips. an. 1695; Ges. Werke, Pertz, Mathematik Bd. VI, S. 238) gebrauchten Ausdruck Helmholtz das Wort „Spannkraft“ eingeführt hat (Erhaltung der Kraft S. 14).

gemeinsamen Bewegung abhänge, ist nicht richtig. Das Verhältniss zwischen Temperatur und Wärme bedarf noch sehr der Aufklärung. Für feste und flüssige Körper lassen sich bis jetzt nur in allgemeinen Umrissen die Beziehungen zwischen ihrer Temperatur und der in ihnen enthaltenen Wärmemenge angeben. Für die Gase reichen unsere Kenntnisse, Dank den Fortschritten der neueren Wärmetheorie, etwas weiter; aber gerade für diese lässt sich mit Bestimmtheit aussagen, dass jene Beziehungen nicht der Art sind, wie sie in der in Rede stehenden Note angegeben werden.

Der Verf. stellt für die *bei constantem Drucke* gemessene „Molekularwärme" (ch. m. = „chaleur moléculaire"), die er identisch setzt mit der spec. Wärme gleicher Volumina („chaleurs spécifiques de volumes égaux"), den Ausdruck auf:

$$\text{ch. m.} = M + nA,$$

und für die *bei constantem Volumen* gemessene:

$$\text{ch. m.} = nA,$$

in welchen beiden Ausdrücken n die Anzahl der zur Molekel vereinigten Atome, M „*die Quantität der von der Molekel absorbirten lebendigen Kraft*", A die von jedem einzelnen Atome absorbirte Wärme sei. M sei die „bekannte Constante 0,41", d. h., wie zu ergänzen ist, die Differenz der beiden specifischen Wärmen gleicher Volumina (der bei const. Drucke und der bei const. Volum.), wenn zur Einheit die spec. W. bei const. Volumen von 1 Vol. atmosphärischer Luft genommen wird. Diese Differenz ist nun, wie von Clapeyron und besonders von Clausius theoretisch hergeleitet und durch Regnault's Versuche experimentell bestätigt wurde, in der That eine von Temperatur und Dichte unabhängige, für alle den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac folgenden Gase gleiche Grösse[1]). Sie ist aber nun und nimmermehr identisch mit der zur Vergrösserung der Molekularbewegung verwandten lebendigen Kraft, als welche die Constante M oben definirt worden; sie steht vielmehr in direkter Beziehung zu der bei der Ausdehnung des Gases geleisteten (äusseren) Arbeit. Dass sie nicht die ihr von K. untergelegte Bedeutung hat, ersieht man, ohne weiter in die Sache einzugehen, schon daraus: dass, nach seiner Definition der beiden specifischen Wärmen, bei der Erwärmung eines Gases im geschlossenen Raume nicht die Bewegung der Molekeln, sondern nur die relativen Bewegungen der Atome eine Steigerung erfahren würden. Nun fordert aber die einzige Theorie, die bis jetzt den Thatsachen gerecht zu werden vermochte, dass bei der Erwärmung eines Gases im geschlossenen Raume, also bei constantem Volumen, stets ein für jedes Gas constanter, für verschiedene Gase aber der spec. Wärme bei const. Vol. umgekehrt proportionaler Bruchtheil der zugeführten Wärme zur Vermehrung der geradlinig

1) Clausius, Abhandl. über die mechanische Wärmetheorie I, S. 44 ff.; auch Pogg. Ann. Bd. 79.

fortschreitenden Bewegung der Molekeln verwandt werde[1]), ausser welcher auch die rotirende u. a. Bewegungen der Molekeln gesteigert werden müssen.

Für Gase mit einatomigen[2]) Molekeln, wie z. B. Quecksilber und Cadmium, würde sich aus des Verfassers Voraussetzungen die spec. Wärme, in den gewählten Einheiten ausgedrückt, ergeben bei const. Drucke zu 0,41+0,5=0,91, bei constantem Volumen zu 0,5. Der Verf. selbst aber erklärt es für wahrscheinlich, dass dieselbe bei const. Drucke = 0,41, bei const. Volumen = 0 sei. Dies würde nicht, wie er meint, heissen, dass diese Dämpfe vollkommen diatherman wären, sondern nichts geringeres, als dass eine unendlich kleine Wärmemenge hinreichte, um eine beliebig grosse Quantität in einem abgeschlossenen Raume befindlichen Quecksilber- oder Cadmiumdampfes bis zu jeder gewünschten Temperatur zu erhitzen, und dass umgekehrt es unmöglich wäre, durch die grösste Menge noch so heissen Quecksilber- oder Cadmiumdampfes irgend eine kleine Quantität eines anderen Stoffes auch nur um einen einzigen Grad zu erwärmen. Das wird im Ernste wohl niemand annehmen wollen.

Nach alle diesen und noch anderen Ausstellungen, die ich hier übergehe, können wir den früheren Arbeiten des Verfassers, durch die er in genialer Art so erfolgreich gewirkt hat, das Gebiet der theoretischen Chemie kritisch zu säubern und schaffend zu erweitern, den vorliegenden Versuch unmöglich als ebenbürtig an die Seite stellen. Vielleicht aber erwächst auch aus diesem Versuche seinem Urheber und der Wissenschaft ein wesentlicher Vortheil. Vielleicht wird mein verehrter Freund, was er im persönlichen Gedankenaustausche oft bestritten und auch im Eingange seiner Note noch bestreitet, jetzt zuzugeben sich entschliessen: dass die Fundamentalhypothesen der Chemie nicht aus den im engeren Sinne rein chemischen Dingen allein abgeleitet werden können; dass vielmehr, wie in

---

1) Clausius, Pogg. Ann. 100, 379. Bezeichnet H die in den gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausgedrückte gesammte bei der Erwärmung zugeführte Wärmemenge, K die zur Steigerung der geradlinig fortschreitenden Molekularbewegung verbrauchte Menge, so gilt nach Clausius die Relation:

$$K = \frac{3}{2} \cdot \frac{\gamma' - \gamma}{\gamma} \cdot H,$$

wo γ die spec. W. bei const. Vol., γ' die bei const. Drucke bedeutet, beide bezogen auf die Volumeinheit des Gases. Für Luft, und sehr nahezu auch für einige andere Gase mit zweiatomigen Molekeln, ist nun

$$\gamma = 1, \text{ folglich } \frac{\gamma' - \gamma}{\gamma} = 0{,}41, \text{ also } K = 0{,}61 \cdot H.$$

Dass hier abermals, freilich in einem anderen Sinne, eine Grösse 0,41 auftritt, hat vielleicht zu der oben besprochenen Missdeutung dieser Constanten den Anlass gegeben. Für Gase aber, die mehr als 2 Atome in der Molekel enthalten, ist γ grösser als 1, folglich K kleiner als $0{,}61 \cdot H$.

2) „einatomig" im Sinne von Clausius (Pogg. Ann. 1864. 121, 261) so viel als: aus einem einzigen Atome bestehend.

allen Fragen nach dem innersten Wesen der Materie, so auch hier *alle* Hülfsmittel der Wissenschaft zugezogen werden müssen, und erst aus der Uebereinstimmung der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Resultate die Berechtigung derselben, für Annäherungen an die Wahrheit zu gelten, erschlossen werden kann. Die Anerkennung dieses Grundsatzes ist eine nothwendige Bedingung für das Gedeihen der theoretischen Chemie. Nur wenn wir seiner stets eingedenk bleiben, werden wir für immer geschützt sein gegen den schweren Vorwurf, den schon Baco unseren Vorgängern machte:

Chymicorum autem genus ex paucis experimentis fornacis philosophiam constituerunt phantasticam et ad pauca spectantem. (Nov.Org.I Aphor. LIV.)

Breslau, 8 April 1865.

Beschreibendes und theoretisches Handbuch der Chemie. Von *W. Odling.* Deutsch von Dr. *A. Oppenheim.* Erlangen 1865, F. Enke. 1. Band. Preis 2 Thlr. 10 Sgr. — Das vorliegende Werk ist dazu bestimmt einem lange gefühlten Bedürfnisse abzuhelfen. Ein Lehrbuch der Mineralchemie welches auf der Höhe der modernen chemischen Theorien steht, war bis jetzt ein frommer Wunsch. Doppelt so hoch ist daher der Werth eines solchen Werkes anzuschlagen, wenn sich zur Herausgabe desselben ein so dazu berufener Gelehrter wie Odling entschliesst. Es ist zu verwundern, dass das bereits 1861 in England erschienene Werk erst so spät einen Dollmetscher gefunden hat. - Der vorliegende Band enthält die Beschreibung von H, Cl, J, Br, Θ, S, Se, Te, N, P, As, Sb u. Bi.

Der eigenthümliche u. vollkommen unabhängige Standpunkt des Verf.'s ergiebt sich sofort aus der Anordnung u. Behandlung des Materials. Nach den einleitenden Bemerkungen über Elemente, chem. Gleichungen, Moleküle u.s.w., werden homologe, isologe u. heterologe Reihen abgehandelt, die allgemeinen Eigenschaften der Säuren, Salze, Anhydride, Aldehyde und Amide. In der Einzelbeschreibung tritt das rein chemische der Verbindungen besonders hervor. Auf Darstellung, technische Anwendung u. dergl. ist wenig Rücksicht genommen, dagegen sind die allgemeinen Beziehungen der Elemente unter einander besonders hervorgehoben. Natürlich sind die Elemente streng in ein-, zwei- und dreiatomige u. s. w. eingetheilt. Mit der herrschenden Nomenklatur kann sich der Verf. nicht einverstanden erklären. Er sucht, soweit es möglich ist, Princip und Consequenz in dieses arg misshandelte Gebiet zu bringen, sehr häufig schreckt er aber vor der Einführung ganz neuer Namen zurück, da die alten zu weit verbreitet sind. Aufgefallen ist uns die Bezeichnung *Schwefelsäure-Chloraldehyd* für Schwefelsäure-Chlorid ($S\Theta_2 . Cl_2$) . AsH_3 und SbH_3 *Arsenamin* und *Stibamin* zu benennen scheint uns wenig passend. Unter *Amin* versteht man regelmässig ein Ammoniakderivat und dann ist auch für den vorliegenden Fall die von Hofmann vorgeschlagene Bezeichnung *Arsin* und *Stibin* einfacher und treffender. Was die ganze Anlage des Werkes

anbetrifft, so ist dasselbe kein Lehrbuch für Anfänger. Pädagogische Rücksichten kennt der Verf. nicht. Noch lange ehe der Sauerstoff abgehandelt wird, beschreibt der Verf. z. B. die Oxyde des Cl, Br u. J; beim Ammoniak werden schon die Salze der Ameisensäure, Essigsäure u. s. w. aufgezählt. — Jeder der aber mit den ersten Lehren der Chemie vertraut ist, wird dieses Buch mit grossem Nutzen lesen. Die zahlreichen Vorurtheile, welche jetzt noch mit dem Anfangsstudium der Mineralchemie verknüpft sind, werden dadurch leicht und sicher entfernt. Die Absicht des Verf.'s ergiebt sich übrigens schon aus dem Titel (Handbuch) seines Werkes; es verdankt seine Entstehung dem Wunsche Brodie's, ein mit dessen Lehrmethode in Einklang stehendes Buch zu besitzen.

Dem deutschen Herausgeber können wir das Zeugniss ausstellen seine Aufgabe sehr glücklich gelöst zu haben. Er ist bemüht gewesen, die seit dem Erscheinen des englischen Originals nöthig gewordenen Zusätze und Nachträge einzuschalten. Für ein *deutsches Handbuch* der Chemie wäre freilich eine noch vollständigere und gründlichere Berücksichtigung der Literatur erwünscht gewesen, als sie das englische Original zeigt. Die Schwierigkeit sich diese Literatur vollständig zu verschaffen, hat den in Paris lebenden Herausgeber offenbar verhindert, allen Arbeiten der letzten Jahre gerecht zu werden.

Die Seite 40 mitgetheilte irrthümliche Angabe, dass sich Wasserstoff mit Sauerstoff im Sonnenlicht verbindet, beruht, wie uns der Herr Herausgeber gütigst mittheilte, auf einer Verwechselung des gewöhnlichen *Knallgases* mit dem unpassender Weise zuweilen *Salzsäure-Knallgas* genannten Gemenge von Cl und H.

Die Reduktion *organischer* Substanzen durch HJ anlangend (Seite 76), über deren Priorität einige Chemiker in der letzten Zeit stritten, erlauben wir uns die Bemerkung, dass Wöhler schon 1844 die Reduktion des Chinons zu Hydrochinon durch HJ beobachtet hat [1]).

Wir sehen der Fortsetzung des Werkes mit grosser Spannung entgegen. Eine vollständige Würdigung desselben wird sich natürlich erst beim Schlusse desselben geben lassen. Für jetzt müssen wir uns begnügen die Aufmerksamkeit der Leser auf das interessante Werk zu lenken und wol-

---

[1]) Wir können bei dieser Gelegenheit die Bemerkung nicht unterdrücken, wie häufig in der letzten Zeit Entdeckungen gerade von Wöhler als ganz neue wieder veröffentlicht worden sind. Die z. B. von Wöhler schon 1841 beobachtete charakteristische Grünfärbung der Wasserstoffflamme durch Phosphor ist 15 Jahre später als neu von Dusart beschrieben worden. Ueber das Verhalten des Kupferchlorürs im Sonnenlicht (Renault, Compt. rend. 59, 329) hat Wöhler bereits in Ann. Chem. Pharm. 130, 373 berichtet. Das Verfahren zur Darstellung des Baryumhyperoxydes rührt nicht, wie Brodie meint (Ann. Chem. Pharm. 3. Sppl.-Bd., 202), von Liebig her, sondern ist von Wöhler (und Liebig) beschrieben worden (Poggend. Ann. 24, 172). Die künstliche Bildung des Anatases (Hautefeuille, Ann. Chem. Pharm. 133, 194) hat Wöhler bereits 1850 beobachtet (Ann. Chem. Pharm. 73, 35). Die Bescheidenheit des grossen Forschers hat es verschmäht gegen diese Eingriffe zu protestiren, es ist aber Pflicht der Kritik solche Missbräuche aufzudecken.

len nur die Hoffnung aussprechen, dass in dem Erscheinen des Originals nicht mehr so grosse Pausen eintreten mögen, als es bis jetzt der Fall war. B.

Zur Abscheidung von Alkaloïden. Von **Ferd. J. Mayer.** Die Ausfällung der Alkaloide aus sauren Lösungen kann meistens ebenso scharf, wie durch Phosphormolybdänsäure oder Phosphorwolframsäure durch Planta's Reagens, das Jodquecksilberkalium und unter gewissen Umständen das Brom- und Cyanquecksilber, erreicht werden und dieses Reagens besitzt den Vortheil, dass es weniger kostspielig ist und dass das Ammoniak nicht zu gleicher Zeit abgeschieden wird.

Um einen Pflanzenextract zur Behandlung mit diesem Reagens zu bereiten, sollte derselbe stets direct aus dem Material oder aus einem wässrigen Auszuge mittelst angesäuerten starken Weingeiste dargestellt werden. Die Fällung findet zwar ebenso gut in wässrigen Auszügen statt, aber es sind dann andere Substanzen gegenwärtig, die durch Verdampfen einer alkoholischen Lösung und nachheriges Versetzen mit Wasser beinahe ganz ausgeschieden werden. Die aus weingeistigen Tincturen erhaltenen wässrigen Lösungen enthalten meistens Chlorophyll, Fette und Harze, die zum Theil mit der Quecksilberverbindung niederfallen aber nach der Zersetzung derselben leicht zu entfernen sind.

Die Niederschläge, welche eine Lösung von Sublimat in überschüssigem Jodkalium in verdünnten, schwach sauren Lösungen erzeugt, haben sehr verschiedene Zusammensetzung. Sie sind mit wenigen Ausnahmen, wie beim Morphin, in Wasser sehr schwer löslich und meistens pulverig, einige, wie die der flüchtigen Basen und mehrerer Solaneen harzig, andere, wie die von Colchicin und Solanin schleimig. Alle lassen sich ziemlich leicht von dem grössten Theil der anhängenden Flüssigkeit befreien und sind dann sofort zur Zersetzung bereit. Die Abscheidung der Alkaloide aus diesen Quecksilberverbindungen gelingt am besten durch Reduction des Quecksilbers vermittelst einer alkalischen Lösung von Zinnoxydul, wie sie von Rose zur Zersetzung des Jodquecksilbers empfohlen ist. Ist die Menge der Basen nicht zu gross und sind diese in Aether oder Chloroform löslich, so reibt man die Verbindungen in einem Porzellanmörser ganz fein mit etwas einer klaren, möglichst neutralen Zinnchlorürlösung und setzt dann entweder eine geklärte Lösung desselben Salzes in einer kaustischen Lauge (Aetzkali, Chlorbarium und Aetznatron oder auch Aetzbaryt) oder Lauge und dann Zinnchlorür hinzu, so dass die Mischung alkalisch bleibt und behandelt wiederholt mit Aether oder Chloroform. Ist das Alkaloid in Aether oder Chloroform unlöslich, so wird die Mischung mit pulverigem doppeltkohlensaurem Natron verdickt und die breiige Masse mit möglichst starkem Alkohol ausgezogen und aus dieser Lösung das Alkaloid wie gewöhnlich abgeschieden. (Ann. d. Ch. u. Ph. 133, 236).

Ueber die Verbindung des Weingeistes mit Wasser.

Von *D. Mendelejeff.*

St. Petersburg 1865. In 4. 119 S. (In russischer Sprache).

Der besondern Gefälligkeit des Verf.'s verdanken wir ein Exemplar dieser mit seltner Sorgfalt und Ausdauer durchgeführten Untersuchung. Obgleich der Gegenstand schon häufig und von den ausgezeichnetsten Gelehrten bearbeitet worden ist, so ist derselbe doch jetzt erst, wenigstens im experimentellen Theile als abgeschlossen zu betrachten. Aus der umfassenden Abhandlung können wir hier nur die speciell chemischen Kapitel eingehender betrachten. — Den Versuchen des Verf.'s lag die Ansicht zu Grunde, dass die Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen nur ein specieller Fall der Verbindungen nach unbestimmten Verhältnissen sind; Für die Entwickelung einer mechanischen Theorie der Chemie wird daher das Studium der Letzteren von ganz besonderer Wichtigkeit sein.

Im ersten Kapitel unterwirft der Verf. alle früheren Beobachtungen über das spec. Gew. des wässrigen Alkoholes einer eingehenden und gründlichen Kritik. Er bestimmt die Grösse der Beobachtungsfehler bei den verschiedenen Autoren, reducirt ihre Wägungen auf den leeren Raum und sucht alle Bestimmungen durch Reduction auf die gleiche Einheit unter sich vergleichbar zu machen. Der Verf. kommt zum interessanten Schluss, dass die alten Beobachtungen von Gilpin (1794) zu den genauesten zu rechnen sind. Fast vollkommen mit denselben übereinstimmend sind die von Fownes (1847) und namentlich Drinkwater (1848). Die Zahlen Gay-Lussac's und Tralles entziehen sich einer genauen Kritik, während die neusten Beobachtungen Baumhauers (1860) mit grossen Fehlerquellen behaftet sind, und daher an Werth weit hinter den älteren Arbeiten zurückstehen.

Im zweiten Kapitel beschreibt der Verf. den von ihm zur Bestimmung des spec. Gew. benutzten Apparat. Derselbe, mit bekannter Meisterschaft von Geissler in Bonn verfertigt, bestand

aus einem cylindrischen Gefässe von 20—30 Mill. Durchmesser. In das obere Ende des Cylinders war ein in $^1/_5$ oder $^1/_{10}{}^0$ getheiltes Thermometer gelöthet und ausserdem rechts und links zwei schräg abstehende Capillarröhren, beide mit einer Theilung versehen und genau calibrirt. Das eine Capillarrohr war an seinem offenen Ende eiförmig erweitert. Beide Röhren konnten durch eingeschliffene Glasstöpsel verschlossen werden. Der Rauminhalt des Glasgefässes betrug bei den verschiedenen Apparaten 20—40 CC. Wurde das eine Capillarrohr durch ein Knierohr mit dem den Alkohol enthaltenden Kolben verbunden, an dem andern Capillarrohr aber gesogen, so war es leicht dass Gefäss bei völligem Luftabschluss mit Alkohol zu füllen. Der gefüllte Apparat wurde dann in ein constantes Wasserbad gebracht, dessen Temperatur innerhalb einer halben Stunde um höchstens $\pm 0{,}02^0$ schwankte. Zeigte das in den Alkohol tauchende Thermometer die Temperatur des Wasserbades an, so wurde mit einem Kathetometer der Stand der Flüssigkeit in den Capillarröhren abgelesen und der Apparat gewogen. Thermometer, Waage und Gewichte waren genau controlirt. Alle Beobachtungen sind daher corrigirt in Bezug auf die Ausdehnung des Glases, Unregelmässigkeit der Thermometer, Verschiedenheit der Volume, Grösse des Meniskus, Fehler in den Gewichten und der Waage. Die Wägungen sind reducirt auf den leeren Raum. *Alle Zahlenangaben beziehen sich auf Wasser von* 4^0 *als Einheit.*

Mit der skrupulösesten Genauigkeit hat der Verf. alle möglichen Fehler berücksichtigt und ihre Grösse bestimmt. Seine Bestimmungen stimmen daher meist in *5 Decimalstellen völlig überein.* Die grössten Abweichungen betragen noch nicht 0,00008. Vier zu verschiedenen Zeiten und mit verschiedenen Apparaten ausgeführte Bestimmungen des spec. Gew. des absoluten Alkohols ergaben als grösste Differenz 0,000018. Das ist das Aeusserste was wir mit unsern Mitteln gegenwärtig leisten können, und die Beobachtungen des Verf.'s überragen daher an Genauigkeit alle früheren Versuche. Sie lassen an Schärfe nichts mehr zu wünschen übrig.

Auf die Darstellung eines *vollkommen reinen absoluten Alkohols* hat der Verf. besondere Sorgfalt verwendet. Der dazu verwandte Weingeist war aus Kornbranntwein gewonnen und ent-

hielt 71,6 Gewichtsprocente Alkohol. Fünfzehn Eimer (zu 12,7 Liter) wurden zunächst einer Destillation über Aetzkalk und Natron, dann über frisch ausgeglühter Kohle unterworfen und endlich in kleineren Portionen wiederholt über Aetzkalk destillirt, wobei der direkte Luftzutritt möglichst abgehalten war.

Aus den zahlreichen und mit verschiedenen Destillaten angestellten Bestimmungen des spec. Gewichtes, fand der Verf. die schon von Sömmering (Gmelin, Handbuch 4, 599) beobachtete Thatsache bestätigt, dass bei der Destillation eines absoluten Alkohols zunächst wasserhaltiger Weingeist übergeht. Das spec. Gew. der zuerst überdestillirenden Portionen ist daher grösser, als das der späteren. Aus der Nichtbeachtung dieses Umstandes erklärt sich das von verschiedenen Beobachtern gefundene zu hohe spec. Gew. des absoluten Alkohols.

Zwei andere Fehlerquellen erhöhen ausserdem dass spec. Gewicht des Weingeistes. Erstens die ausserordentliche Begierde mit welcher der abs. Alkohol Wasser aus der Luft anzieht (ein Alkohol von 0,78973 zeigte nach halbstündigem Stehen in einer offenen Flasche ein spec. Gew. von 0,78992), und dann die Eigenschaft desselben in erheblicher Menge Luft zu absorbiren (Alkohol von 0,78973 zeigte fünf Min. lang in einer verschlossenen Flasche mit Luft geschüttelt ein spec. Gew. von 0,79007). Ein mit Luft gesättigter abs. Alkohol scheidet bekanntlich beim Verdünnen mit Wasser Luftbläschen aus. Pouillet und Baumhauer bestimmten das spec. Gew. auf hydrostatischem Wege, also an offener Luft ihre Beobachtungen sind daher mit grossen Fehlern behaftet.

Vergebens versuchte der Verf. absoluten Alkohol ohne Aenderung des spec. Gewichtes längere Zeit aufzubewahren, verhältnissmässig am besten gelang noch das Aufbewahren über Kalk unter einer Glocke. Für jede Beobachtung wurde daher eine frische Portion Alkohol rektificirt und bei möglichsten Luftabschluss, so schnell es ging zu Ende geführt. Der vom Verf. benützte Apparat gestattete diesen Bedingungen recht bequem zu genügen. Nie wurde versäumt eine Probe des zur Bestimmung benutzten Alkohols mit Wasser zu mischen. Schieden sich hierbei Luftbläschen aus, so wurde der Versuch verworfen. Bei der Destillation des abs. Alkohols aus dem Wasserbade ist sorgsam darauf zu achten, dass die

Temperatur des Wasserbades nicht über 83⁰—85⁰ steige. Trotz allen Kalkes wird dann ein wassereicherer Alkohol gewonnen.

Der Verf. hat alle zum Entwässern des Alkohols vorgeschlagenen Mittel auf ihre Wirksamkeit geprüft und theilt seine Beobachtungen hierüber mit.

Ausgeglühte *Pottasche* eignet sich vorzüglich zur Entwässerung eines schwachen Alkohols. Aber die letzten Antheile Wasser können dadurch nicht entfernt werden. Man erhält einen Alkohol von höchstens 99⁰/₀. Ebenso wirken *Chlorcalcium* und *wasserfreier Kupfervitriol*.

Ganz vorzüglich geeignet zur Darstellung eines absoluten Alkohols ist der von Berthelot und Péan de Saint-Gilles vorgeschlagene *Aetzbaryt* (Jahresbericht für Chemie 1862, 392). So wie die überstehende Flüssigkeit *gelb* erscheint, hat der Alkohol die letzten Antheile Wasser verloren. Zum Entwässern eines Liters Alkohol braucht man etwa 200 Grm. Baryt. Der Verf. fand es vortheilhaft den entwässerten Alkohol nicht abzugiessen, sondern nach etwa eintägigem Stehen unmittelbar abzudestilliren. Als das Gemenge von Baryt und Alkohol eine Woche lang sich selbst überlassen blieb, war die Flüssigkeit orangeroth gefärbt und lieferte bei der Destillation merkwürdigerweise einen Alkohol von höherem spec. Gewichte.

Das Entwässern über *Natrium* fand der Verf. ganz unbrauchbar. Wurde um die Wirkung des Natriums zu mässigen Natriumamalgam angewendet, so destillirte etwas Quecksilber mit über, stets aber erwies sich das Destillat als natriumhaltig. Die Bestimmungen fielen dadurch natürlich zu hoch aus.

Das *praktischste* Mittel bleibt nach alle dem der *Aetzkalk*. Die Stücke desselben müssen den Alkohol, der mindestens ein spec. Gewicht von 0,792 bei 20⁰ haben muss, überragen. Nach 2 Tagen ist alles Wasser entzogen. Will man aber schon nach 2—3 Stunden destilliren, so ist ein vorhergehendes halbstündiges Erwärmen auf 50⁰—60⁰ absolut nothwendig. Meist pflegte der Verf. dem Kalk eine kleine Menge Aetzbaryt zuzusetzen. Durch die eintretende Gelbfärbung war dann leicht der Punkt der vollen Entwässerung zu erkennen. Dann wurde unter Beobachtung der oben angeführten Vorsichtsmassregeln zur Destillation geschritten.

und die Destillate in verschiedenen Portionen aufgefangen. Die ersten Portionen zeigten aus bekannten Gründen ein zu hohes spec. Gewicht, die mittleren gaben völlig übereinstimmende Zahlen, während die letzten Portionen wieder ein höheres spec. Gew. zeigten. Letzteres wegen des auffallenden, vom Verf. durch besondere Versuche controlirten, Umstandes, dass bei einer gewissen Temperatur der *absolute Alkohol dem Kalkhydrat Wasser entzieht.*

Aus den zahlreichen und genau unter sich übereinstimmenden Versuchen des Verf.'s ergiebt sich nun für das spec. Gew. des absoluten Alkohols (Wasser von $4^0 = 1$):

$$0{,}78945 \text{ bei } 20^0.$$

Dieser Zahl kommen die Beobachtungen von Muncke (0,7895), Fownes (0,78959) und Drinkwater (0,78958) am nächsten, während Baumhauer 0,7899 und Kopp sogar 0,79277 fand.

Dass der angewandte Alkohol wirklich vollkommen rein war, glaubt der Verf. aus allen damit angestellten Reaktionen (z. B. Erhitzen mit Essigäther, nach Berthelot u. s. w.) schliessen zu können. Namentlich aber der Umstand, dass bei weiterer Behandlung des reinsten Alkohols mit Aetzkalk und fraktionirtes Destilliren keine Aenderung des spec. Gewichtes mehr eintrat, entfernt alle Zweifel. Wurde endlich der gewonnene absolute Alkokol mit Wasser vermischt, so zeigte der erhaltene wässrige Alkohol vollkommen dieselben Eigenschaften wie der ursprüngliche wässrige Weingeist, aus welchem der absol. Alkohol dargestellt war. Der ganz reine Alkohol hat einen schwachen, eigenthümlichen und charakteristischen Geruch, den der gewöhnliche abs. Alkohol nicht besitzt. Durch das wiederholte Destilliren über Kalk wurde der Geruch übrigens immer schwächer. Offenbar ist also der ganz reine Alkohol *geruchlos.* Die kleine Menge des riechenden Stoffes kann aber auf das spec. Gew. keinen Einfluss geübt haben.

Den *Siedepunkt* des absoluten Alkohols fand der Verf. im Mittel aus drei sehr genau übereinstimmenden Zahlen zu 78,303° (Fehler 0,01°) Regnault hatte aus der Spannkraft der Alkoholdämpfe den Siedepunkt des Alkohols zu 78,28° bestimmt.

Um den *Ausdehnungscoëfficienten* zu bestimmen, wurde das spec. Gewicht des absoluten Alkohols bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Versuche führten zu folgender Interpolationsformel:

$$d_t = 0{,}80625 - 0{,}0008340.t - 0{,}00000029.t^2.$$

Daraus ergaben sich folgende Werthe:

Spec. Gew. des absoluten Alkohols.

Bei 0°	0,80625	bei 20°	0,78945
„ 5°	0,80207	„ 25°	0,78522
„ 10°	0,79788	„ 30°	0,78096.
„ 15°	0,79367		

Setzt man demnach das Volumen des absoluten Alkohols bei 0°=1, so beträgt dasselbe:

	Gay-Lussac	Muncke	Kopp	Mendelejeff	Baumhauer
Bei 10°	—	1,01044	1,01052	1,01049	1,0103
„ 15°	1,01472	1,01586	1,01585	1,01585	1,0156
„ 20°	—	1,02138	1,02128	1,02128	1,0210
„ 30°	1,03094	1,03271	1,03242	1,03238	1,0321.

Die Zahlen des Verf.'s stimmen demnach mit denen Kopp's vollkommen überein, obgleich der von Kopp benutzte abs. Alkohol wasserhaltig war. Die Uebereinstimmung ergiebt sich, wie der Verf. fand, daraus, dass eine kleine Menge zugesetzten Wassers den Ausdehnungscoëfficienten des abs. Alkohols nicht wesentlich verändert.

Im 4. Kapitel sucht der Verf. das Maximum der beim Mischen von Alkohol und Wasser eintretenden *Contraction* zu bestimmen. Es wurde zu diesem Zweck das spec. Gew. von genau gewogenen Mengen abs. Alkohols und luftfreien Wassers bei Temperaturen von 0°—30° bestimmt. Die verschiedenen Gemenge enthalten 40—50 Gewichtsprocente an absolutem Alkohol. Die Beobachtungen wurden interpolirt nach der Methode der kleinsten Quadrate. Wir können auf das mathematische Detail dieser Berechnungen nicht eingehen und bemerken nur, dass der Verf. sich hierbei mit grösstem Vortheil der Methode von Tschebischeff[1]) bedient hat, deren bedeutende praktische Brauchbarkeit der Verf. an mehreren Stellen hervorhebt. Aus allen Beobachtungen und Berechnungen ergiebt sich, dass das Maximum der Contraction eintritt bei dem Gemenge welches 45,88 Gewichtsprocente absoluten Alkohols enthält. Ein solches Gemenge kann sehr genau durch die

1) Mém. de l'acad. imp. des sciences de St. Petersbourg. 1859. XII. sec. To. I, N. 15.

Formel $C_2H_6O + 3H_2O$ ausgedrückt werden, welche 46% Alkohol verlangt. Dieses Gemenge zeigt das Maximum der Contraction bei allen Temperaturen.

Der Verf. sieht darin einen direkten Beweis, dass das Gemenge $C_2H_6O + 3H_2O$ eine innigere Verbindung des Weingeistes mit dem Wasser darstellt. — Aus den Beobachtungen des Verf.'s über das Contraktionsmaximum wählen wir folgende Tabelle. Die Contraktion bezieht sich auf 100 Vol. des entstehenden Gemenges von Alkohol und Wasser:

Gewichtsprocente an abs. Alkohol	Contraction bei 0°	10°	15°	20°	30°
40	4,0666	3,8180	3,7075	3,6060	3,4306
45	4,1440	3,8936	3,7821	3,6796	3,5023
46	4,1461	3,8956	3,7840	3,6815	3,5041
47	4,1441	3,8937	3,7823	3,6799	3,5027
50	4,1145	3,8678	3,7581	3,6575	3,4839

Das letzte Kapitel widmet der Verf. den Aenderungen des spec. Gewichtes beim Mischen des Alkohols mit Wasser. Der Verf. hatte es sich hier nebenbei zur Aufgabe gemacht, eine empirische Formel zu finden, für die Abhängigkeit des spec. Gew. von der Zusammensetzung des Gemenges. Zur Aufstellung eines Gesetzes führte dieselbe freilich nicht. — Die vom Verf. dargestellten Gemenge hielten 40—100 Gewichsprocente abs. Alkohol. Für schwächeren Weingeist wurden nur wenige Bestimmungen gemacht und bei Gemengen unter 25% die Beobachtungen von Gilpin und Drinkwater benutzt. Auch hier wurden alle Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate interpolirt. Die sehr complicirte Formel, durch welche das spec. Gew. eines wässrigen Alkohols aus seiner Zusammensetzung berechnet werden kann, führen wir nicht an, sondern geben nur die vom Verf. aufgestellte Tafel für das spec. Gew. eines wässrigen Alkohols.

Gewichtsproc. Alkohol	Specifisches Gewicht des wässrigen Alkohols[1]) bei 0°	10°	20°	30°
0	99988	99975	99831	99579[2])
5	99135	99113	98945	98680

1) Wasser von 4° = 100000.

2) Nach Kopp.

Gewichtsproc. Alkohol	Specifisches Gewicht des wässrigen Alkohols. bei 0°	10°	20°	30°
10	98493	98409	98195	97892
15	97995	97816	97527	97142
20	97566	97263	96877	96413
25	95115	96672	96185	95628
30	96540	95998	95403	94751
35	95784	95174	94514	93813
40	94939	94255	93511	92787
45	93977	93254	92493	91710
50	92940	92182	91400	90577
55	91848	91074	90275	89456
60	90742	89944	89129	88304
65	89595	88790	87961	87125
70	88420	87613	86781	85925
75	87245	86427	85580	84719
80	86035	82515	84366	83483
85	84789	83967	83115	82232
90	83482	82665	81801	80918
95	82119	81291	80433	79553
100	80625	79788	78945	78096.

Wir schliessen diesen Bericht, mit dem Wunsche, dass der Verf. recht bald durch einen umfassendern Auszug, worin namentlich seine zahlreichen, werthvollen, physikalischen und mathematischen Bemerkungen ihre gehörige Würdigung finden, seine klassische Arbeit auch dem übrigen Publicum bekannt machen möge.

B.

Ueber die Unterniobverbindungen.

Von *C. Marignac.*

(Comptes rendus. 60, 234.).

Der Verf. hat Doppelfluoride des Unterniobs dargestellt. Die Analysen dieser Salze beweisen, dass das Unterniobfluorid 3 Atome Fluor enthält.

Die Salze sind vollkommen isomorph mit den entsprechenden

Zinn- und Titan-Doppelfluoriden. $NbFl_3$ vertritt in allen Salzen $SnFl_4$ oder $TiFl_4$. Um diese auffallende Thatsache mit dem Gesetz der Isomorphie in Einklang zu bringen, muss man annehmen, dass entweder die noch unbekannten Fluorüre SnFl und TiFl sich wie das Radikal Nb verhalten, was wenig wahrscheinlich ist oder das Unterniob ist kein Element, es ist die Verbindung des Niobs mit einem dem Fluor isomorphen Metalloid. Da nun die Unterniobdoppelfluoride auch mit den Wolfram-Oxyfluoriden isomorph sind, so kann das mit dem Niob verbundene Element nur Sauerstoff sein und das Unterniob ist dann keine allotrope Modification des Niob's (Rose), sondern Nioboxyd $Nb\Theta$. Von diesem Gesichtspunkte aus erscheinen die Unterniobsalze in der Mitte stehend zwischen den isomorphen Titan- und Wolframverbindungen:

$TiK_2Fl_6.H_2\Theta$, $NbK_2Fl_5\Theta.H_2\Theta$, $WK_2Fl_4\Theta_2.H_2\Theta$

$TiCuFl_6.4H_2\Theta$, $NbCuFl_5\Theta.4H_2\Theta$, $WCuFl_4\Theta_2.4H_2\Theta$.

Demnach wäre Unterniobchlorid $Nb\Theta.Cl_3$, Unterniobsäure $Nb_2\Theta_3$ eigentlich Oxyniobsäure $= (Nb\Theta)_2\Theta_3$.

Aus der Analyse der Unterniobfluoride ergab sich das Atomgewicht der Unterniobsäure zu 266 (Rose fand 243,2) und es bleibt also für Niob Nb = 93 (Rose fand 97,6). Betrachtet man das Unterniob als ein Oxyd, so erklären sich eine Menge von Eigenthümlichkeiten in Rose's Untersuchungen. Rose hat in seinem Unterniobchlorid stets Sauerstoff gefunden. Seine Analysen nähern sich vielmehr der Formel $Nb\Theta Cl_3$, als der von ihm angenommenen $NbCl_3$.

Rose fand im Unterniobchlorid 48,21% Cl, während die Formel $Nb\Theta Cl_3$ 49,42 und seine Formel $NbCl_3$ 52,17% Cl verlangt. Rose hielt sein Chlorid für verunreinigt mit einem Oxychlorid. Aber als er dasselbe im Schwefelwasserstoffstrome glühte, erhielt er drei Mal so viel Wasser, als die Beimengung hätte liefern können. Rose glaubte an einen Versuchsfehler, doch dienen seine Zahlen der obigen Formel nur zur Bestätigung. Daraus erklärt sich dann auch die Unmöglichkeit das Unterniob durch überschüssiges Chlor in Niobchlorid zu verwandeln.

Materialien zur Geschichte der Cerit- und Gadolinit-Erden.

Von *M. Delafontaine.*

(Archives des sciences phys. et nat. 1864, 97 und 1865, 30.)

Aus Gadolinit wurde nach den bekannten Methoden (Gmelin, Handbuch II, 256 und 263) Yttererde dargestellt und diese mit Kleesalz partiell gefällt. Die aus den ersten Niederschlägen abgeschiedene Erbinerde wurde abermals partiell gefällt und daraus dann durch schwefelsaures Kali reines *Erbin*-Doppelsalz dargestellt. Die Eigenschaften der reinen *Erbinerde* fand der Verf. übereinstimmend mit den Angaben Mosander's. Durch überschüssiges Kali gefällt bildet sie ein weisses, gelatinöses Hydrat, das an der Luft sich nicht gelb färbt, aber begierig Kohlensäure anzieht. Mit einer ungenügenden Menge concentrirter Salpetersäure übergossen, bildet sie ein gelbes basisches Salz, das durch mehr Salpetersäure entfärbt wird.

Eine Lösung der salpetersauren Erbinerde zur Trockne verdunstet, hinterlässt eine weisse Masse, die bei stärkerer Hitze zu einem klaren, dunkelgelben Glase schmilzt, das durch langsames und ruhiges Erkalten oft ohne die Form zu ändern erstarrt. Reibt man dann die Oberfläche des Salzes oder auch nur den äussern Boden der Schale mit einem Spatel, so wird die Masse rissig, weiss und von strahliger Struktur. Bei anhaltendem Glühen verliert die salpetersaure Erbinerde Salpetersäure, bildet erst gelbes basisches Salz und hinterlässt endlich reines Oxyd.

Basisches salpetersaures Salz wird auch durch Fällen mit wenig Ammoniak aus der Lösung des neutralen Salzes erhalten.

Erbinhydrat hinterlässt bei Rothgluht dunkelgelbes Oxyd, das sich langsam aber vollständig in Säuren löst, während zugleich etwas Sauerstoff entwickelt wird. Wird das Oxyd bei Luftabschluss geglüht, so geht es wie Didymoxyd unter Sauerstoffverlust in *weisses* Oxyd über. Erbinerde löst sich nicht in Kali, sie treibt beim Kochen das Ammoniak aus seinen Salzen aus. Die *schwefelsaure Erbinerde* besass dieselbe Zusammensetzung wie das analoge *Terbium-* und *Yttriumsalz*, $3ErO.SO^3+8HO$ und war auch mit diesen

Salzen, wie mit schwefelsaurem Didym isomorph. Die von der Erbinerde befreiten Oxyde wurden durch wiederholtes partielles Fällen, Lösen in verdünnten Säuren und Behandeln mit schwefelsaurem Kali weiter zerlegt. Einfacher aber nicht so scharf gelang es dem Verf. die Oxyde durch Erhitzen ihrer salpetersauren Salze zu trennen, genau wie Deville und Damour, Lanthan und Didym zu trennen vermochten[1]).

Das *Terbinerdehydrat* ist ein weisser gelatinöser Niederschlag, der beim Trocknen weiss bleibt, aber beim Glühen gelb wird. Das geglühte Oxyd ist heller als Erbinerde. Für sich bei Weissglühhitze, oder im Wasserstoffstrom bei Rothgluht erhitzt, wird Terbinerde milchweiss, indem sich gleichzeitig nur eine Spur Wasser entwickelt. Die schwach rosenrothe Lösung der *salpetersauren Terbinerde* färbt sich beim Abdampfen immer dunkler, ohne jedoch einen Stich ins Violette zu erhalten, wie das Didymsalz. Vorsichtig erhitzt verliert es alles Wasser, bei 500° bildet sich ein basisches Salz, dass bei stärkerer Hitze alle Säure verliert. Selbst die stark geglühte Terbinerde löst sich leicht in Säuren. Sie ist eine stärkere Base als Didymoxyd und zerlegt schon in der Kälte die Ammoniaksalze.

Das Atomgewicht der Yttererde fand der Verf. YtO=40,ErO =47,68TrO=45,68. Neuere Versuche gaben indessen für TrO einen niederen Werth, doch immer grösser als YtO. Eine Verunreinigung des Terbinsalzes durch ein Yttererdesalz konnte daher durch eine Analyse erkannt werden und der Verf. hat nur ein solches schwefelsaures Terbin als rein angenommen, welches bei 3 auf einanderfolgenden fraktionirten Krystallisationen stets das gleiche Atomgewicht zeigte.

Die Terbinerde kommt ihrer Farbe nach dem Ceroxydul-Oxyd nahe, aber sie unterscheidet sich von Letzterem durch ihre Löslichkeit selbst in verdünnten Säuren, die amethystrothe Farbe ihrer Salze, das Verhalten vor dem Löthrohr und im Spektralapparat. Vom Didym unterscheidet sich die Terbinerde durch ihre Farbe und Atomgewicht, und die 7 charakteristischen Absorptionsstreifen. Durch Letztere ist die Terbinerde auch von der sonst so ähnlichen

---

1) Comptes rendus 59, 270

Erbinerde verschieden. Nach Mosander verwittert die schwefelsaure Terbinerde bei 50°, der Verf. fand aber, dass das von ihm dargestellte Salz $3(TrO.SO^3) + 8HO$ nicht mehr verwitterte als schwefelsaure Yttererde. Er vermuthet, dass Mosander ein Salz mit einem andern Wassergehalt unter Händen gehabt habe, da er selbst zufällig einmal ein undeutlich krystallisirtes Salz erhielt, das zwischen Fliesspapier zu einem Mehl zerfiel und nach der Formel $TrOSO^3 + 3HO$ zusammengesetzt war.

Die *Yttererde* ist wasserfrei und als Hydrat vollkommen weiss. Die weisse Farbe rührt nicht, wie Popp angiebt, von beigemengtem Kali oder Kalk her. Sie zeigt im Spektralapparat *keine Absorptionsstreifen*. Von dem ebenfalls weissen Lanthanoxyd unterscheidet sich die Yttererde durch Krystallform und Atomgewicht ihres Sulfates. Das schwefelsaure Kali-Doppelsalz ist in Wasser und noch leichter in schwefelsaurem Kali löslich.

Bestimmung der Gadoliniterden. Aus den Doppelsalzen mit festen Alkalien schlägt man die Erden am besten mit Kali nieder, aus den Ammoniaksalzen aber in der Kälte und bei möglichster Neutralität der Lösungen mit oxalsaurem Ammoniak. Um das Durchlaufen der oxalsauren Erden zu vermeiden, setzt man dem Waschwasser Salmiak oder salpetersaures Ammoniak zu. Die oxalsauren Erden müssen im offenen Tiegel geglüht werden, da sonst eine schwarze Kohlenstoffverbindung entsteht. Durch sehr starkes Glühen entfernt man die letzten Antheile Kohlensäure und bei sehr genauen Bestimmungen durch Glühen im Wasserstoffstrome die geringe Menge des absorbirten Sauerstoffs.

Demnach bestätigen des Verf.'s Beobachtungen alle Angaben Mosander's. Das Atomgewicht der Erbinerde liegt zwischen dem der Yttererde und des Ceroxyds, man konnte Erstere als für ein Gemenge der beiden Letzteren halten (Popp). Aber Ytter- Erbin- und Terbinerde lösen sich in der Oxydations- und Reduktionsflamme im Borax- und Phosphorsalz zu farblosen Perlen auf. Enthalten die Erden *Ceroxyd*, so sind die Perlen im Oxydationsfeuer in der Hitze dunkelgelb, in der Kälte wenig oder gar nicht gefärbt. Bei Gehalt an *Didym* lieferte sie mit Phosphorsalz im Reduktionsfeuer eine in der Hitze undurchsichtige Perle, die beim Erkalten durchsichtig und schwach amethystfarbig ist.

Fällt man ein mit Cer vermischtes Yttersalz durch Kali, so erhält man eine weisse Gallerte, die an der Luft *gelb* wird, sich nach dem Glühen in nicht zu verdünnten Säuren löst und gelbe oder rothe Lösungen liefert. — Die auf nassem Wege bereitete *basisch-salpetersaure Erbinerde* ist selbst bei Luftabschluss dunkelgelb, das entsprechende *Didymsalz* ist aber stets grau. Da *Lanthanoxyd und Ytterende* farblos sind, kann aus dem Gemenge beider kein farbiges Oxyd entstehen. Durch mässiges Glühen wird didymhaltige Yttererde hellschokoladenbraun, aber Erbinerde gelb. Wird eine cerhaltige Erbinerde mit schwefelsaurem Kali fraktionirt gefällt, so wird aus allen Fraktionen ein gelbes Oxyd erhalten, aber die letzten Niederschläge erweisen sich durch das Löthrohr und die Analyse als cerfrei.

Absorptionslinien der Erbin- und Terbinerde. Der Verf. findet den Angaben Popp's entgegen, dass die Yttererde keine Absorptionslinien zeigt, wohl aber Erbin- und Terbinerde. Die Messung derselben ergab folgende Werthe; (Li=10, Na=23, Thl=43)

Er	9.	14. 16.			42. 44.	48-50.		65.			85-90.
Tr				30-32.		48-50.					85-89.
Di	9.		19.	28-32.		48-50.	54-55.	66-67.	70.	73-75.	85-91.

Demnach besitzen die Elemente 2 Streifen gemeinsam (48—50 und 85—91). Eine verdünnte *Didymlösung* zeigt nur die 3 Hauptstreifen 28—32, 48—50, 85—91, d. h. genau das Spektrum der *Terbinerde*. Aber während in der concentrirtesten Terbinlösung keine neuen Streifen auftreten, zeigt die Didymlösung bei zunehmender Concentration nicht nur eine Verstärkung der Hauptstreifen, sondern es treten auch noch die Linien 54—55, 66—67, 70, 73—75 auf. Die *Erbinerde* zeigt gewöhnlich nur 5 (von Popp beobachtete Absorptionslinien, die 3 andern treten erst bei syrupförmigen Lösungen auf. Der Streifen 48—50 ist selbst in der verdünntesten Lösung wahrnehmbar. Von den *Terbinerdelinien* ist 85—89 die schwächste. —

Kohlenstoffverbindungen der Ytter- und Cer-Metalle. Glüht man ameisensaures oder oxalsaures Cer bei Luftabschluss, am besten im Wasserstoffstrome, so erhält man ein grau schwarzes Pulver, das sich an der Luft entzündet und noch heiss auf Papier geworfen, wie Zunder verbrennt. Nach dem Erkalten ist das Pulver

luftbeständig, mit verdünnter Salzsäure entwickelt es langsam kleine geruchlose Gasblasen, während gleichzeitig Cer gelöst wird. Nach 2 oder 3 Tagen erhält man einen bedeutenden, schwarzen schweren Rückstand, der selbst von concentrirten und heissen Mineralsäuren nur wenig angegriffen wird. Er ist eine bestimmte Verbindung CeC_2, obgleich die Analysen einen Ueberschuss von 2—4%C ergaben. Dieser Körper ist schon früher beobachtet, meist aber für metallisches Cer gehalten worden. Ebenso verhalten sich die ameisen[1]- und oxalsauren Salze von Lanthan, Didym, Erbium und Terbium. Die entstehenden Kohlenstoffverbindungen gleichen sehr dem Kohlenstoffcer, scheinen aber durch Säuren leichter angegriffen zu werden als Letzteres.[2]). —

Notiz über die Darstellung des Phenylalkohol's.

Von *Hugo Müller*.

Die in neuerer Zeit immer mehr an Bedeutung gewinnende Anwendung des Phenylalkohols (Phenol, Phenyloxydhydrat, Carbolsäure) sowohl für industrielle als medizinische Zwecke dürfte vielleicht folgender Notiz über die Darstellung dieses Körpers einiges Interesse verleihen.

Als ich mich vor mehreren Jahren mit der Darstellung grösserer Mengen von Phenylalkohol für chemische Zwecke beschäftigte, machte ich die Beobachtung, dass die höchst umständliche Dar-

---

1) Ameisensaures Cer und namentlich Lanthan und Didym sind weniger löslich als ameisensaures Blei.

2) Der Verf. hat zur Trennung der Gadoliniterden nur die alten ungenügenden Methoden in Anwendung gebracht. Eine Wiederholung der Versuche unter Beihülfe schärferer Scheidungsmittel (z. B. kohlensauren Baryt) ist daher wünschenswerth. Popp's Ansicht, dass Erbium und Terbium nur mit Cermetallen gemengtes Yttrium ist, wird durch des Verf.'s Versuche keineswegs wiederlegt. Dass die Reaktionen der Ceritmetalle bei Erbium und Terbium ausbleiben, kann bei der geringen Menge der Verunreinigung und den vom Verf. benutzten wenig scharfen Reaktionen nicht verwundern. Man sieht dieses sehr deutlich am Spektrum des Terbiums. Jedenfalls ist durch des Verf.'s Versuche die Existenz des Erbiums und Terbiums nichts weniger als erwiesen. B.

stellungsweise auf dem Wege der fraktionirten Destillation sehr wesentlich abgekürzt werden kann, indem man der Destillation eine fraktionirte Fällung, oder was dasselbe ist, fraktionirte Sättigung des rohen Phenylalkohols vorausgehen lässt.

Der Phenylalkohol zeigt nämlich in seinem Verhalten zu kaustischen Alkalien eine bemerklich grössere Affinität als der so ähnliche Cressylalkohol und nächstfolgende Xylylalkohol. Je nachdem man mit rohem Steinkohlentheer oder mit bereits aus diesem abgeschiedenen Phenylalkohol arbeitet kann man folgende Wege einschlagen, welche aber im Grunde genommen ein und derselbe sind. Die durch Behandlung von Steinkohlentheer mit kaustischer Soda oder Kalkmilch oder einer Mischung beider erhaltene wässrige Lösung enthält neben Phenylakohol einige andere leicht oxydirbare und sich braun färbende Körper und ausserdem besonders wenn die Lösung ziemlich concentrirt ist, eine nicht unbedeutende Menge von Naphtalin. Eine conc. alkalische Lösung des Phenylalk. löst nämlich Naphtalin und andere ähnliche neutrale Substanzen, welche für sich in Wasser unlöslich sind. Um nun diese Verunreinigungen abzuscheiden verdünnt man so lange mit Wasser bis ein weiterer Zusatz keine Ausscheidung von Naphtalin mehr veranlasst und setzt dann die Flüssigkeit, welche sich bald dunkelbraun färbt unter häufigem Umrühren in flachen Gefässen mehrere Tage der Luft aus. Die braune Lösung wird dann filtrirt und in einer gegebenen Menge derselben, der gelöste Phenylalk. (Cressylalk. u.s.w.) bestimmt und daraus die für die ganze Menge zur Ausfällung nöthige Säure ermittelt. Setzt man nun etwa ein Sechstel oder Achtel der berechneten Säuremengen unter starkem Umrühren zu, so fällt zunächst die durch die Einwirkung der Luft veränderte, nun harzige Substanz gemengt mit mehr oder weniger Cressylalkohol, Xylylalkohol u. s. w. nieder.

Ein zweiter Zusatz von Säure fällt je nach der Quantität und Zusammensetzung, hauptsächlich Cressylalkohol und nach einigen Versuchen gelingt es gewöhnlich die Menge der Säuren so zu treffen, dass durch die dritte und letzte Ausfällung fast reiner Phenylalkohol erhalten wird, welcher schon nach einmaligem Destilliren krystallisirt. Da schon eine geringe Menge Wasser die Krystallisation des Phenylalkohol verhindert, so ist es nothwendig,

dass dies möglichst entfernt wird und dies geschieht am einfachsten dadurch, dass man über den beinahe zum Sieden erhitzten Phenylalkohol einen Strom trockner Luft gehen lässt. Die Krystallisation kann durch Abkühlen oder Einbringen einer kleinen Menge krystallisirten Phenylalkohols beschleunigt werden. Will man den in der Mutterlauge noch gelöst enthaltenen Phenylalkohol gewinnen, so kann dieses durch Destilliren oder Sättigung mit Kochsalz oder schwefelsaurem Natron bezweckt werden, doch lohnt sich dies gewöhnlich nicht der Mühe.

Arbeitet man mit rohem Phenylalkohol, wie er von Theerraffinerien in den Handel gebracht wird, so lässt sich die Reindarstellung dadurch bezwecken, dass man denselben mehrere Male nach einander mit entsprechenden Mengen kaust. Soda u. s. w. behandelt. Man erhält in den ersten Auszügen das reinere Produkt, doch ehe man den Phenylalkohol ausfällt muss das Verdünnen mit Wasser und Aussetzen an der Luft vorausgehen.

Man erhält nur dann ein vollkommen reines und nach längerm Aufbewahren farblos bleibendes Produkt wenn durch die Einwirkung der Luft auf die alkalische Lösung die sich an der Luft braunfärbenden Substanzen vollkommen verharzt wurden.

Es ist selbst für die Darstellung von Pikrinsäure zweckmässig einen ziemlich reinen Phenylalkohol zu verwenden, denn die Verunreinigungen verursachen einen unnöthigen Verbrauch von Salpetersäure.

Ich will noch anführen, dass der Phenylalkohol gewöhnlich von einer geringen Menge einer höchst unangenehm riechenden Substanz begleitet wird, welche in ihren Eigenschaften dem Phenylalkohol sehr ähnlich und daher nur schwierig zu entfernen ist. Nach meinen Untersuchungen ist dieser Körper eine Schwefelverbindung des Phenyl's (Cressyl's?) und es gelang mir denselben durch einen geringen Zusatz von Bleioxyd zu dem zu destillirenden Phenylalkohol zu entfernen.

Vorläufige Notiz über die Reduktionsprodukte des Isatins.

Von *C. Knop.*

Bekanntlich hat man aus dem Isatin durch Reduktion mehrere Substanzen das Isatyd, Indin und Hydrindin erhalten, deren Natur noch nicht festgestellt ist, obgleich sie für die Erkenntniss der Constitution des Indigo's von hohem Werthe sein müssen. Aus diesem Grunde habe ich auf Veranlassung des Herrn Dr. Baeyer eine Untersuchung über die Einwirkung von reducirenden Agentien auf Isatin unternommen, deren erste Resultate ich hier mittheile. Es hat sich dabei gezeigt, dass die Wirkung kräftiger Reduktionsmittel weit einfacher verläuft, als man nach dem vorliegenden Material hätte erwarten sollen, und dass in der That der eingeschlagene Weg zu dem so lange angestrebten Ziele zu führen scheint.

Natriumamalgam reducirt leicht das Isatin bei Gegenwart von Wasser; die zuerst dunkelrothe Farbe geht in eine gelbliche über und nach 24 Stunden hat sich eine reichliche Menge von Krystallen des Natronsalzes einer neuen Säure, welche ich *Hydrindinsäure* nennen will, abgesetzt. Zur Darstellung der freien Säure bereitet man sich daraus das schwer lösliche Barytsalz und zersetzt dieses durch Schwefelsäure. Man erhält so die *Hydrindinsäure* in ziemlich grossen gelblichen Krystallen, welche die Zusammensetzung $C_8H_7NO_2$ besitzen. Diese Säure ist also das auf das Isatyd unmittelbar folgende Reduktionsprodukt des Isatins:

Isatin	$C_8H_5NO_2$
Isatyd	$C_8H_5NO_2 + C_8H_7NO_2$
Hydrindinsäure	$C_8H_7NO_2$

Das Natron- und das Barytsalz derselben haben die Zusammensetzung $C_8H_6NaNO_2$ und $C_8H_6BaNO_2$, das Silber-, Kupfer- und Bleisalz enthalten dagegen mehr Metall. Und da die Zusammensetzung des Silbersalzes $C_{16}H_{11}Ag_3N_2O_4 + 5H_2O$ ist, so ist es möglich dass die Formel verdoppelt werden muss. Andererseits spricht aber die einfache Beziehung der Hydrindinsäure zu dem Isatin dagegen, so dass ich ein genaueres Studium der Abkömmlinge der Hydrindinsäure abwarten will um mich hierüber mit Bestimmtheit auszusprechen.

Die Hydrindinsäure oxydirt sich leicht an der Luft und liefert dabei Isatin und ein anderes noch nicht näher untersuchtes Produkt. Mit Ammoniak färbt sie sich in Lösung dunkel violett und ist leicht durch diese Reaction zu erkennen. Zinn und Salzsäure wirken auf Isatin und Hydrindinsäure ein, indem sie noch weitere Reduktionsprodukte liefern. Ich habe bis jetzt zwei Körper auf diese Weise erhalten, einen in Warzen krystallisirend, und einen andern, welcher sich aus der alkoholischen Lösung in Tropfen abscheidet, die bald krystallinisch erstarren, aber klebrig bleiben.

Das ganze Verhalten dieser Substanzen und der starke Geruch nach Benzoëäther, der sie begleitet, macht es wahrscheinlich, dass man hiermit in die Reihe der bekannteren Glieder der aromatischen Gruppe eingetreten ist.

Ich bin mit dem Studium dieser Substanzen noch beschäftigt und behalte mir die Untersuchung derselben vor.

Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Toluols.

Von *C. Märker.*

Benzylsulfür $C_{14}H_{14}S$. Einfach Chlortoluol erhitzt sich heftig mit einer weingeistigen Lösung von Schwefel-Kalium. Das Benzylsulfür scheidet sich beim Erkalten als Oel aus, das in Wasser sofort erstarrt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und fast in jedem Verhältniss in Aether. Aus Weingeist krystallisirt das Bezylsulfür in grossen Blättern von blendender Weisse; der Schmelzpunkt desselben liegt bei 49°.

Oxydation des Benzylsulfür's. Salpetersäure von 1,3 specifischem Gewicht greift das Sulfür lebhaft an. Wird für Mässigung der Reaction durch Abkühlen gesorgt, so entsteht fast nur ein Körper von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}SO$ das *Oxybenzylsulfür.* Weisse atlasglänzende Blätter, leicht löslich in Weingeist und Aether, fast unlöslich in kaltem, leichter in heissem Wasser, sie schmelzen bei 130°C. Wird Benzysulfür mit Salpetersäure erwärmt, so entstehen Benzoësäure und Schwefelsäure; ein geringer Theil wird in eine in Wasser lösliche gelbe Nitrosäure verwandelt.

Das *Benzylbisulfür* $C_{14}H_{14}S_2$ wurde in 2 Modificationen erhalten.

α Benzylbisulfür[1]) entsteht aus α Benzylsulfhydrat durch freiwillige Oxydation an der Luft; es bildet weisse glänzende Blätter, die bei 66°—67°C schmelzen und bei wenig niederer Temperatur erstarren; es löst sich leicht in Alkohol und Aether, gar nicht in Wasser; beim Erhitzen wird es zersetzt. Wasserstoff im status nascens verwandelt das Bisulfür mit Leichtigkeit wieder in α Benzylsulfhydrat.

γ Benzylbisulfür leitet sich vom γ Benzylsulfhydrat ab. Bringt man grosse Mengen von Sulfotoluolchlorür in eine Wasserstoffentwicklung, so bleibt nach dem Abdestilliren des γ Benzylsulfhydrats eine kleine Menge dieser Verbindung im Rückstande. Aus einer Lösung des γ Benzylsulfhydrat in weingeistigem Ammoniak scheidet sich beim Verdunsten derselbe Körper in langen Nadeln ab. Das γ Benzylbisulfür ist leicht löslich in Aether und Weingeist, unlöslich in Wasser; sein Schmelzpunkt liegt bei 40°—41°C, einmal geschmolzen erstarrt es erst nach längerer Zeit. Nascirender Wasserstoff reducirt das γ Bisulfür schnell zum γ Sulfhydrat.

Zersetzung des α Benzylsulfhydrats bei der Destillation. Ausser dem schon früher beschriebenen β Benzylsulfhydrat treten einige wohl krystallisirende Körper von verschiedener Flüchtigkeit auf. Der am leichtesten flüchtige besitzt die Zusammensetzung C_7H_6, ich bezeichne ihn mit *Toluylen*, er bildet grosse prachtvolle rhombische Tafeln, die sich in Aether, schwerer in Weingeist lösen, bei 120° schmelzen und erstarren. Mit der Untersuchung der im schwerer flüchtigen Theil enthaltenen Krystalle bin ich zur Zeit beschäftigt.

Die *Destillation des Benzylsulfürs* liefert Produkte über die ich in Kurzem berichten werde.

Greifswald, 17. April 1865

Ueber Bromerucasäure.

Von *Robert Otto.*

Nachdem von Burg[2]) das Verhalten der Oelsäure, Elaidin-

1) Nicht Benzylsulfür wie irriger Weise in der früheren Mittheilung S. 225 angegeben wurde.

2) D. Ztschrft 1864, 720.

säure und Angelicasäure gegen Brom untersucht war und es sich gezeigt hatte, dass aus der Oelsäure ein Substitutionsprodukt von der Formel $C_{36}H_{65}Br_{3}O_{4}$ entsteht,[1] während die isomere Elaidinsäure und die Angelicasäure sich direkt mit 2 Atomen Brom vereinigen, schien mir bei der zweifelhaften Stellung der Erucasäure im Systeme das Verhalten dieser Säure nach derselben Richtung kennen zu lernen, nicht ohne Interesse.

Ich habe dabei gefunden, dass die Erucasäure sich mit 2 Atomen Brom zu einer krystallisirenden Säure der Bromerucasäure $C_{22}H_{42}O_{2}Br_{2}$ *direkt, ohne Entwicklung von Bromwasserstoff* verbindet. Der Schmelzpunkt dieser in Alkohol und Aether, nicht in Wasser löslichen Säure, liegt bei 42°—43°. Sie krystallisirt aus Alkohol in kleinen weissen warzenförmigen Krystallen, ist einbasisch; ihre Salze haben aber wenig Beständigkeit.

Das Baryum Salz $C_{22}H_{41}BaO_{2}Br_{2}$, durch Fällung des Amonsalzes mit essigsaurem Baryum erhalten, ist ein weisser Niederschlag; das Bleisalz $C_{22}H_{41}PbO_{2}Br_{2}$ auf analoge Weise dargestellt, eine pflasterartige Masse, die aus vielem heissen absoluten Weingeist beim Erkalten in kleinen weissen undeutlichen Krystallen erhalten werden kann. Beide Salze enthalten kein Krystallwasser werden an der Luft bald schmierig und ranzig und nehmen beim Erhitzen auf 100° an Gewicht zu (wahrscheinlich durch Aufnahme von Sauerstoff.) Die freie Säure lässt sich ohne Zersetzung aufbewahren. Durch nascirenden Wasserstoff wird aus der Bromerucasäure bei 33°—34° schmelzende Erucasäure regenerirt.

Die Erucasäure gleicht also in ihrem Verhalten gegen Brom der Elaidinsäure und Angelicasäure; hinsichtlich ihres Verhaltens gegen schmelzendes Kalihydrat scheint jedoch, wie ich früher angegeben habe, eine Abweichung Statt zu finden, denn unter den Zersetzungsprodukten durch Kali waren Arachinsäure und Essigsäure nicht nachzuweisen.[2]

Greifswald, 15. April 65.

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 127, 182.

2) Durch Salpetrige Säure konnte aus der Erucasäure keine isomere Modification erhalten werden (ebendas.).

Ueber das Cumol des Steinkohlentheers.

Von *F. Beilstein*,

Herr A. Kögler hat auf meine Veranlassung die höher siedenden Antheile des Steinkohlentheeröles untersucht und eine ansehnliche Menge von bei 166° siedendem *Cumol* erhalten. Wie das Xylol ist auch dieser Antheil des Theeröles durch eine geringe Menge fremder Kohlenwasserstoffe verunreinigt, welche beim Lösen des Cumols in abgerauchter Schwefelsäure zurückbleiben. Die Cumolschwefelsäure liefert bei der Destillation das reine *Cumol* C_9H_{12}. Von ihren Salzen ist das *Barytsalz* $C_9H_{11}BaSO_3 + {}^1/_2H_2O$ am besten charakterisirt. Es verliert sein Krystallwasser noch nicht bei 110°, sondern erst bei 150°. Mit *Brom* liefert Cumol eine in prachtvollen, perlmutterglänzenden Blättern *krystallisirende* Verbindung $C_9H_{11}Br$. Dadurch ist das Cumol des Steinkohlentheers leicht von seinen Isomeren zu unterscheiden. — Das Gemenge von doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure wirkt sehr leicht auf Cumol ein. Es bildet sich dabei aber weder Benzoësäure, noch Terephtalsäure. Ueber den Verlauf der Reaktion wird Herr Kögler später berichten. Wie es scheint ist *Cumol* das letzte im Steinkohlentheer vorkommende Glied der Benzolreihe. Was nach dem Cumol übergeht scheint nur Naphtalin zu sein. Die Versuche werden aber an Theeröl von verschiedener Abstammung wiederholt.

Ergänzende Bemerkungen zur Notiz „Ueber die Konstitution der aromatischen Verbindungen"[1]. Von *Aug. Kekulé*. (Aus einem Brief an H. 12. April 1865). Ich erhalte soeben das 6te Heft Ihrer Zeitschrift und sehe dass Sie darin meine „Betrachtungen über die Constitution der aromatischen Verbindungen" im Auszug wiedergeben. Zwei Anmerkungen der Redaktion (F.) veranlassten mich Ihnen einige ergänzende Bemerkungen zuzusenden, und ich darf Sie wohl bitten dieselben in Ihre Zeitschrift aufzunehmen, damit ich nicht von wenig erfahrenen Lesern allzugrober Unkenntniss beschuldigt werde.

Wenn ich sagte: „dies sind die seit lange bekannten Homologen des Benzols", so hatte ich dabei wesentlich die Kohlenwasserstoffe im Auge,

---

1) C = 12; O = 16.

die man seit lange aus den Produkten der trocknen Destillation verschiedenartiger Materien (Harz, Holz, Steinkohlen) abgeschieden hatte; und ich kann leicht zeigen, dass meine Aeusserung nicht so unrichtig ist, als sie nach der beigefügten Anmerkung scheinen könnte.

Das *Toluol* wurde bekanntlich 1837 von Pelletier und Walter entdeckt und seitdem vielfach untersucht.

Das *Xylol*, obgleich erst in neuerer Zeit von De la Rue und Müller und nachher von Beilstein rein dargestellt, ist doch mindestens seit 1848 bekannt. Mansfield nannte zwar den bei 143°—145° siedenden Theil des Steinkohlentheeröls Cumol, aber es wird jetzt wohl Niemand mehr daran zweifeln, dass er fast reines Xylol unter den Händen hatte. Auch der von Cahours 1846 aus rohem Holzgeist abgeschiedene, ebenfalls als Cumol beschriebene Kohlenwasserstoff (Siedep. 145°—148°), und ebenso das bei 150° siedende Retinyl von Pelletier und Walter (1837) waren offenbar annähernd reines Xylol.

Aehnlich verhält es sich mit dem *Cumol*. Was Mansfield 1848 als Cymol beschrieb (Siedep. 170°—172°) war offenbar wesentlich Cumol. Dasselbe gilt von dem bei 164°—168° siedenden Kohlenwasserstoff, den Cahours aus rohem Holzgeist abschied und von dem, als Methol bezeichneten Kohlenwasserstoff, welchen Völkel aus Holztheer darstellte.

Von den (methylirten) Homologen des Benzols sind also wenigstens das Toluol, Xylol und Cumol schon seit lange bekannt; die beiden letzteren wurden freilich bis auf die neueste Zeit von vielen Chemikern (zu denen ich mich übrigens schon seit einigen Jahren nicht mehr zählen kann) in irriger Weise interpretirt.

In Betreff des Cumols aus Cuminsäure und des Cymols aus römisch-Kümmelöl bin ich ganz derselben Ansicht wie Fittig, und es ist dies schon aus meiner früheren Mittheilung ersichtlich. Ich halte das erstere für Propyl-Benzol, das zweite für Propyl-Methyl-Benzol; und ich stütze mich dabei wesentlich auf folgende Betrachtungen.

Das Cumol liefert bei Oxydation Benzoësäure; es enthält also, wie diese, nur eine Seitenkette und ist mithin Propyl-Benzol. Das Cymol erzeugt bei Einwirkung oxydirender Reagentien entweder Toluylsäure oder Terephtalsäure; es enthält also zwei Seitenketten. Berücksichtigt man dann weiter, dass es leicht aus Cuminaldehyd erhalten wird, und dass in diesem, wie in der Cuminsäure, schon wegen des Zerfallens in Kohlensäure und Cumol, zwei Seitenketten anzunehmen sind, von welchen die eine Propyl ist, so kommt man zu der Ansicht das Cymol sei Propyl-Methyl-Benzol.

Diese Auffassung findet eine weitere Stütze in den Siedepunkten, aus welchen wenigstens mit ziemlicher Sicherheit hervorgeht, dass die betreffenden beiden Kohlenwasserstoffe nicht poly-methylirte Benzole sind.

Für die Siedepunkte der mit dem Benzol in verschiedener Weise homologen Kohlenwasserstoffe scheint nämlich, so weit sich dies nach den

wenigen Bestimmungen, die für sicher gehalten werden können, beurtheilen lässt, ein eigenthümliches Gesetz stattzufinden, welches leicht durch folgende Tabelle verständlich wird.

Geschlossene Kette	1 Atom Wasserstoff ersetzt	2 Atome Wasserstoff ersetzt	3 Atome Wasserstoff ersetzt
C_6H_6 . . : 82° Benzol	$C_6H_5(CH_3)$ . . : 111° Toluol	$C_6H_4(CH_3)_2$ . . : 139° Xylol	$C_6H_3(CH_3)_3$ . . : 168° Cumol (aus Theer)
	$C_6H_5(C_2H_5)$ . . : 133° Äthylbenzol (synth.)	$C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ . . : 159° Äthyl-methyl-benzol (synth.)	
	$C_6H_5(C_3H_7)$ . . : 154° Cumol (aus Cumins.)	$C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$ . . : 179° Cymol (aus R.K.öl.)	
	$C_6H_5(C_5H_{11})$ . . : 195° Amylbenzol (synth.)		

Diese Siedepunktsregelmässigkeiten lassen sich, wenn sie anders durch weitere Versuche bestätigt werden, in folgender Weise ausdrücken:

1. Jedes in das Benzol eintretende Methyl erhöht den Siedepunkt um etwa 29°.
2. Verlängerung der Seitenkette um CH_2 bewirkt, wie bei vielen homologen Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper, eine Siedepunktserhöhung von annähernd 19°—20°.

Die niedrigen Siedepunkte des Cumols aus Cuminsäure und des Cymols aus Römisch-Kümmelöl erklären gewiss zum Theil warum man die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheeröls und anderer Destillationsprodukte vielfach so irrig interpretirt hat.

Sollte der Steinkohlentheer gleichzeitig verschiedene Modifikationen von Xylol und von Cumol enthalten, so fänden fast alle, selbst noch so widersprechenden älteren Angaben ihre Erklärung.

Nimmt man nämlich an im Steinkohlentheer seien alle für das Xylol, Cumol und Cymol der Theorie nach möglichen isomeren Modifikationen enthalten, so hätte man folgende Reihe:

C_6H_6 = Benzol; eine Modifikation:		Benzol	82°
C_7H_8 = Toluol; eine Modifikation:		Methylbenzol	111°
C_8H_{10} = Xylol; zwei Modifikationen:	1)	Aethyl-Benzol	133°
	2)	Dimethyl-Benzol	139°
C_9H_{12} = Cumol; drei Modifikationen:	1)	Propyl-Benzol	154°
	2)	Aethyl-Methyl-Benzol	159°
	3)	Trimethyl-Benzol	168°
$C_{10}H_{14}$ = Cymol; fünf Modifikationen:	1)	Butylbenzol	174°
	2)	Propyl-Methyl-Benzol	179°

	3) Diaethyl-Benzol	179°
	4) Aethyl-Dimethyl-Benzol	186°
	5) Tetramethyl-Benzol	192°
$C_{11}H_{16}$ =	Amyl-Benzol	195°

Aus den beigefügten Siedepunkten, die übrigens, wie oben erwähnt, noch durchaus nicht als festgestellt, sondern nur als annähernd betrachtet werden können, ersieht man leicht, dass schon für das Xylol durch fraktionirte Destillation kaum eine Trennung der beiden Modifikationen erwartet werden kann. Für die drei Modifikationen des Cumols scheint die Möglichkeit der Trennung durch Destillation allein noch problematischer; für die fünf Modifikationen des Cymols wäre eine derartige Trennung jedenfalls unmöglich. Sollten im Steinkohlentheer gar die Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{11}H_{16}$ enthalten sein, so wäre die Verwirrung noch grösser; umsomehr da der leichtflüchtigste dieser Kohlenwasserstoffe, das Amyl-Benzol, voraussichtlich niedriger siedet als der schwerflüchtigste der Kohlenwasserstoffe von der Formel: $C_{10}H_{14}$.

Nun scheint es mir zwar nach verschiedenen theoretischen Betrachtungen nicht grade wahrscheinlich, dass im Steinkohlentheer und überhaupt den Produkten der trocknen Destillation andre als Methyl-Derivate des Benzols enthalten sind; aber ich halte es immerhin nicht für unmöglich und ich bin schon seit längerer Zeit damit beschäftigt diese Frage durch den Versuch zu entscheiden. Eine Untersuchung der Art wird voraussichtlich einige Zeit beanspruchen und ich nehme daher keinen Anstand vor ihrer Vollendung davon zu sprechen, um so weniger, da ich mir nun einmal in den Kopf gesetzt habe, das pro oder contra experimentell festzustellen.

Ein Wort über die zweite Anmerkung in Betreff der Säure: $C_6H_4O_2$. Es ist mir sehr wohl bekannt, dass Fröhde und Church diese Säure dargestellt zu haben glaubten, und ich kenne ausserdem auch noch eine Angabe von De la Rue und Müller über denselben Gegenstand. Nichtsdestoweniger glaube ich nicht recht an die Existenz dieser Säure; ich bin vielmehr geneigt die untersuchten Produkte für unreine Benzoësäure zu halten, und ich glaube, dass auch De la Rue und Müller jetzt derselben Ansicht sind.

Zur Geschichte der Lehre über die chemische Structur. Von *W. Markownikoff.* Aus der verlassenen Typenlehre von Gerhardt, entsprangen die Ansichten über die Atomigkeit der Elemente. — Diese Ansichten bilden die Grundlage aller theoretischen Betrachtungen der Jetztzeit, unter andern auch die der von Professor Butlerow vertheidigten Lehre über die chemische Structur der Moleküle. Bei der grossen Aehnlichkeit der Hauptprincipien, auf welchen sich die neuern theoretischen Betrach-

tungen gründen, findet man jedoch in denselben einige nicht unwesentliche Differenzen, deren eine in der die Verschiedenheit der Affinitätseinheit der polyäquivalentigen Atome betreffenden Ansichten besteht. Die Annahme dieser Verschiedenheit wird von einigen Chemikern für nothwendig gehalten, während Andere glauben, dieselbe sei noch kaum gerechtfertigt, und man müsse zuerst die andere zur Erklärung der Constitution chemischer Verbindungen dienende Hypothese, mit aller Consequenz durchzuführen suchen. Diese letztere Hypothese betrifft namentlich die Art und Weise in welcher die einzelnen Atome in dem Molekül chemisch zusammenhängen und den Einfluss den diese Atome gegenseitig auf ihren chemischen Character ausüben: es sind Lehren über die Angriffspunkte der chemischen Verwandtschaftskräfte der elementaren Atome und über die chemische Structur der Moleküle. Beide Betrachtungsweisen stehen einander nah und es gebührt unstreitig Kolbe die Ehre, die für beide wesentliche Idee der Angriffspunkte der Verwandschaft zuerst ausgesprochen und damit den ersten Anstoss zu einer der wichtigsten Richtungen der neuern Chemie gegeben zu haben. Trotz der Aehnlichkeit des Principes fallen aber die beiden Lehren in ihrer weiteren Entwickelung nicht zusammen: ausser der halben Atomgrösse für O, S u. s. w. scheint Kolbe auch, in dem er von dem intra- und extraradicalen Sauerstoff der Kohlensäure u. s. w. redet, die Verschiedenheit der Affinitätseinheiten des Carbonyl's ($C_2 = C$) anzunehmen; er glaubt weiter den Kohlenstoff in gewissen Fällen als dreiatomig betrachten zu müssen, während Butlerow dieses alles für unzulässig hält. Dass die Nothwendigkeit der Beurtheilung der chemischen Structur, worauf Butlerow schon vor mehr als drei Jahren hingewiesen hat, nun auch von verschiedenen Seiten anerkannt wird, dazu liefert die neuere chemische Literatur mehrere Beweise[1]; der Ausdruck »chemische Structur« aber, scheint dabei kaum immer seine ihm von Butlerow ursprünglich gegebene Bedeutung behalten zu haben. Der Ausdruck wurde, neben Butlerow, hauptsächlich von Heintz benutzt (Ann. d. Ch. u. Ph. 132, 21.) und wirklich entsprechen alle von Heintz gegebenen Formeln, wenn man dieselben im Sinne der chemischen Structur von Butlerow auffasst, den Ansichten welche dieser Letztere über die chemische Natur jener Verbindungen hegt. Vor Kurzem theilte Heintz seine Ansichten über chemische Structur mit (a. a. O.) Da ich die mei-

1) Um ein Beispiel zu geben, will ich hier nur das von Würtz in seiner Abhandlung über die Atomigkeit der Elemente (Bulletin de la soc. chim. de Paris October 1864 S. 252.) Gesagte anführen: „ce qu'il importe de considérer dans les combinaisons chimiques, c'est le rôle que jouent les éléments et surtout les éléments polyatomiques, qui servent de lien à la molécule, qui en *unissent les différentes parties*". Es sei zugleich bemerkt, dass der Unterschied zwischen den eine ungerade und den eine gerade Zahl von Affinitätseinheiten besitzenden Atomen, den Williamson angenommen hat, (in demselben Hefte des Bulletin S. 257) schon von Butlerow in seiner Abhandlung „über die chemische Structur" erwähnt worden ist.

sten Ansichten Butlerow's theile, so bemerke ich, dass die von Heintz gegebene Definition der chemischen Structur nicht ganz der Bedeutung welche diesem Worte ursprünglich beigelegt wurde, entspricht. Butlerow suchte mehrmals diese Bedeutung in seinen theoretischen Abhandlungen und in seinem neuern Werke (Einleitung zum vollständigen Studium der organischen Chemie. 1. Lieferung. Kasan 1864. in russischer Sprache) auseinanderzusetzen, deswegen halte ich für überflüssig hier noch einmal auf diesen Gegenstand zurückzugehn, muss aber hervorheben, dass während Heintz in *seiner Definition* die Atomigkeit der Elemente gänzlich unberücksichtigt lässt, Butlerow diese Atomigkeit für das Hauptprincip hält, auf welches sich alle Betrachtungen über die chemische Structur stützen. Heintz will in der chemischen Structur »die Beschaffenheit der chemischen Verbindungen, welche sie vermöge der relativen *Entfernung* ihrer Atome von einander erlangen« sehen und glaubt in seinen Formeln »ein ungefähres Bild von der *Lagerung* der Atome« in den Verbindungen zu geben; Butlerow spricht aber nur von dem *chemischen* Zusammenhange der elementaren Atome und lässt für den Augenblick alle Speculationen über ihre Lage im Raume dahingestellt. Vom Standpuncte Butlerow's kann also von der Entfernung und Lagerung der Atome keine Rede sein. Es ist übrigens schwer zu glauben, dass die theoretischen Betrachtungen von Heintz in keiner Beziehung zum Beweise der Atomigkeit stehen sollten; dieses Princip bei Seite lassend, würde man weder den bald mehr bald weniger innigen Zusammenhang der elementaren Atome in den zusammengesetzten Radicalen, noch die Ursach, welche jene Radicale zusammenhält, verstehen. Da nach der Heintz'schen Definition unter der chemischen Structur nur die Gemeinschaft der gewissen schon erkannten sich auf eine chemische Verbindung beziehenden Thatsachen zu verstehen ist, so ist nicht einzusehen auf welche Weise man dadurch zum Voraussehen der Existenz verschiedener neuer Körper und dem Vorausbestimmen ihrer Eigenschaften geführt werden kann. Bekanntlich hat aber schon die Beurtheilung der chemischen Structur (im Sinne Butlerow's) der Wissenschaft solche Dienste erwiesen, und wird gewiss auch künftig zur Aufklärung einer der Hauptfragen der neueren Chemie — die über die Isomerie — nicht wenig beitragen. — Dem Prinzipe der chemischen Structur verdankt man in der That die Möglichkeit zwei bis jetzt wenig unterschiedene Begriffe den von Isomerie und den von Metamerie strenger zu definiren. Dass die von Berzelius gegebene und bisjetzt in den Lehrbüchern vorkommende Definition dieser Begriffe ungenügend geworden ist, wird schon durch die Einführung neuer Ausdrücke wie z. B. *absolute Isomerie* (Heintz) oder *chemisch-physikalische Isomerie* (Carius) hinlänglich bewiesen.. Indem ich das Princip der chemischen Structur zu Hülfe nehme und die mit einander unmittelbar zusammenhängenden Kohlenstoffatome als *Kohlenstoffkern* bezeichne, glaube ich für die Isomerie und Metamerie folgende Definitionen, denen auch Butlerow beistimmt,

geben zu können: isomer sind jene empirisch gleich zusammengesetzten Molecüle „*deren Kohlenstoffkern oder einzelne Kohlenstoffkerne dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten und mit derselben Anzahl gleicher Aequivalente (Affinitätseinheiten) anderer Elemente vereinigt sind, wo diese Letzteren aber gegen die einzelnen Kohlenstoffatome eines jeden Kohlenstoffkerns verschieden vertheilt sind; metamer* sind Molecüle, *welche der Quantität des Kohlenstoffs nach verschiedene oder mit ungleichen Aequivalenten verbundene Kohlenstoffkerne einschliessen.*

Isomer sind z. B. folgende Körper:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.\begin{matrix}\\\\ \\H\end{matrix}\right\}O = \left.\left(CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\right)\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}O$$

Propylalcohol. Pseudopropylalcohol.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.\\\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\\CH_3\end{matrix}\right.\end{matrix}\right\}O =$$

Propyläther.

$$\left.\begin{matrix}\left(CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\right)\\\left(CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\right)\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CH_3\\CH_2\\CH_2\\\left(CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\right)\end{matrix}\right\}O;\quad \left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\\CH_2\\CO\end{matrix}\right.\begin{matrix}\\\\\\\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\left\{\begin{matrix}CH\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\\CO\end{matrix}\right.\begin{matrix}\\\\H\end{matrix}\right\}O$$

Pseudopropyläther. Propylpseudopropyläther. Buttersäure. Isobuttersäure

Metamer sind nicht nur solche Körper wie z. B. Essigsäure und ameisensaures Methyl oder essigsaures Methyl und ameisensaures Aethyl, sondern auch

$$\left.\begin{matrix}\left[\left(\left.\begin{matrix}C_2H_2O\\C_2H_2O\end{matrix}\right\}O\right)''HO\right]\\H\\H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}[(C_2H_2O)''HO]\\{[(C_2H_2O)''HO]}\\H\end{matrix}\right\}N$$

Diglycolaminsäure und Diglycolamidsäure

und ebenso Aethylglycolamid und Aethylglycocoll, oder Glycocollätyläther und Aethoxacetamid. Man wird bemerken, dass einige der Verbindungen welche Heintz *absolut isomer* nennt nach meiner Definition als metamer bezeichnet werden müssen, und dieses wird, wie ich glaube durch das Verhalten dieser Substanzen gerechtfertigt. Diese absolut-isomeren Molecüle von Heintz geben namentlich schon bei den einfachen Spaltungen verschiedene Producte; Körper aber, die sich auf eine solche Weise verhalten sind bis jetzt immer als *metamer* betrachtet worden. Jene Verbindungen, die ich isomer nenne, werden im Gegentheil, bei den analogen Metamorphosen, so lange immer unter sich isomere oder theils iden-

tische Producte liefern, so lange ihre Kohlenstoffkerne selbst unangegriffen bleiben.

Man wird wohl leicht einsehen, dass solche Folgerungen, wie ich hier anführe, sich nicht aus dem in der Heintz'schen Definition der chemischen Structur ausgedrückten Begriffe ableiten lassen. Heintz sagt weiter (a. a. O.), »Butlerow's Verdienst ist es den Namen chemische Structur zuerst angewendet zu haben. Sehr bedeutend ist das Verdienst freilich nicht u.s.w.« Mich auf diese Worte beziehend, finde ich mich veranlasst zu bemerken, dass die Einführung des Ausdruckes »chemische Structur« für sich kaum als Verdienst bezeichnet werden könnte, wenn damit nicht manche für die Theorie unserer Wissenschaft wichtigere Leistungen verbunden wären. Jeder, der die theorethischen Abhandlungen von Butlerow aufmerksam gelesen hat, wird kaum läugnen können, dass sein eigentliches Verdienst darin besteht, dass er das Princip der chemischen Structur consequent anzuwenden wusste und stets bemüht war alle Folgerungen, die sich daraus ableiten lassen, streng durchzuführen. Dieses erlaubte Butlerow einige Inconsequenzen und Widersprüche in andern theoretischen Betrachtungen zu erkennen. Ich will nicht mit Heintz zusammen Kekulé den Vorwurf machen, dass er den Ausdruck »chemische Structur« nicht angenommen hat; dass aber Kekulé über diesen Ausdruck sich in einer, wie Heintz sagt, eigenthümlichen Art äussert (a. a. O. S. 21), kommt mir desto auffallender vor, weil einige von Butlerow durch seine Betrachtungen über die chemische Structur gewonnene Ueberzeugungen auch von Kekulé getheilt zu werden schienen. In seiner Abhandlung »über die verschiedenen Erklärungsweisen von Isomerie« (Zeitschr. f. Ch. u. Ph. 6, S. 500) suchte namentlich Butlerow die Unzweckmässigkeit der Typen, besonders die der gemischten und den Zusammenhang zwischen den Ansichten von Kolbe und denen von Kekulé zu zeigen. Nun sieht man in der *später* erschienenen 2. Lieferung des 2. Bandes von Kekulé's Lehrbuch keine gemischten Typen mehr, und ohne das von Butlerow Gesagte zu erwähnen, spricht hier Kekulé (2. Bd. 247 u. 249) über die Formeln von Kolbe beinah in derselben Weise, wie es Butlerow gethan hat. Liest man einerseits folgende Worte von Kekulé (in der e. a. Lief. S. 245.) »in diesem Lehrbuche ist nun stets einer Art von rationellen Formeln der Vorzug gegeben worden, derjenigen nämlich, welche die aus der Theorie der Atomigkeit der Elemente sich herleitenden Ansichten über die Verbindungsweise der das Molecül zusammensetzenden Atome einschliesst« und bedenkt man anderseits, dass der Anfang des Lehrbuch's von Kekulé schon vor vier Jahren erschienen, so muss man glauben, dass Kekulé die Principien, welche Butlerow unter dem Namen »chemische Structur« versteht, schon früher angenommen und überall consequent angewandt hat. Man muss sich zugleich wundern, dass Butlerow sich bewogen fand eine Betrachtung, die schon klar und deutlich ausgesprochen da stand, noch einmal zu wiederholen und mit ei-

sein neuen Ausdrucke zu bezeichnen. Doch hat schon Butlerow in seiner obengenannten Abhandlung hinlänglich bewiesen, dass dem nicht so sei; im Nachfolgenden glaube ich aber zeigen zu können, dass das Princip der chemischen Structur, welches in den oben angeführten Worten Kekulé's angedeutet ist, auch in der letzten Lieferung seines Lehrbuch's keine consequente Anwendung findet. Für eine und dieselbe Verbindung kann im Sinne der chemischen Structur offenbar nur eine wirklich rationelle Formel existiren, bei Kekulé aber, trotz dem, dass er nur »einer Art von rationellen Formeln den Vorzug gegeben« zu haben glaubt, finden wir z. B. zwei rationelle Formeln des Schwefelcyanallyl's (Lehrb. Bd. 2, S. 272.), $\left.\begin{matrix} CS \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\} N$ und $\left.\begin{matrix} CN \\ C_3H_5 \end{matrix}\right\} S$ welche offenbar zwei verschiedene »Verbindungsweisen der das Molecül zusammensetzenden Atome« vorstellen. Ein anderes Beispiel sieht man weiter auf S. 408 u. 409 desselben Bandes, wo Kekulé den Derivaten der Pyroschleimsäure unter andern folgende verschiedene Formeln beilegt.

$$1)\quad \left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad (1)$$

$$2a)\quad \left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C}_4H_3 \\ \overset{\prime\prime}{C}O \end{matrix}\right\} O \quad (2) \qquad \left.\begin{matrix} H \\ \overset{\prime}{C}_4H_3 \end{matrix}\right\} N \quad (2) \qquad \left.\begin{matrix} H \\ \overset{\prime}{C}_4H_3 \end{matrix}\right\} N \quad (2)$$

$$\left.\begin{matrix} H \end{matrix}\right\} O \qquad\qquad \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C}O \\ H_2 \end{matrix}\right\} N \qquad\qquad \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C}O \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Brenzschleimsäure. Carbopyrrolamid. Carbopyrrolsäure.

$$3a)\quad \left.\begin{matrix} \overset{\prime}{C}_4\overset{\prime\prime}{H}_2.\overset{\prime\prime}{C}O \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 \quad (3) \qquad \begin{matrix} \left.H_2\right\} N \\ \overset{\prime}{C}_4H_2.\overset{\prime\prime}{C}O \\ \left.H_2\right\} N \end{matrix} \quad (3) \qquad \begin{matrix} \left.H_2\right\} N \\ \overset{\prime}{C}_4H_2.\overset{\prime\prime}{C}O \\ \left.H\right\} O \end{matrix} \quad (3)$$

Brenzschleimsäure. Carbopyrrolamid. Carbopyrrolsäure.

Vom Standpunkte der chemischen Structur kann die Verschiedenheit der rationellen Formel auf zweierlei Arten stattfinden. Entweder ist die eine Formel mehr die andere weniger detaillirt, d. h. die eine drückt die Verbindungsweise der Atome im Molecule weniger vollständig aus, als die andere, doch bleibt die Verbindungsweise selbst stets dieselbe, oder die zwei rationellen Formeln drücken zwei verschiedene Verbindungsweisen der Atome aus. Der letztere Fall kann namentlich vorkommen, wenn die Natur der betreffenden Verbindung zu wenig erforscht ist und auch ein Zweifel über die chemische Structur dieser Verbindung herrscht. In diesem Falle kann aber doch nur eine Formel der Verbindung wirklich zukommen. Die Annahme, dass die Formeln von Kekulé die Verschiedenheit dieser letzteren Art ausdrücken, wird man für unzulässig halten, wenn man die zwei oben angeführten Formeln von Schwefelcyanallyl und verschiedene

andere, die in dem ersten Bande des Lehrbuchs leicht zu finden sind, im Auge hält. Aus diesen Formeln sieht man deutlich, dass Kekulè indem er die typische Schreibweise gebraucht, auch noch die Ansicht der Typiker über die Bedeutung der rationellen Formel nach dem Satze »*die rationellen Formeln sind nur Umsetzungsformeln aber keine Constitutionsformeln*« (Lehrb. Bd. I, S. 157) in einem gewissen Grade beibehält. Dass dem wirklich so ist, zeigen die zwei von Kekulé gegebenen Cyanamidformeln (Lehrb. Bd. I, S. 177), welche schon von Butlerow (Zeitschr. f. Ch. u. Ph. 6, S. 506.) besprochen worden sind, ganz deutlich. Kehrt man nun zu den Formeln der Pyroschleimderivate zurück und betrachtet dieselben, den Worten von Kekulé gemäss, als solche, die die Verbindungsweise der Atome versinnlichen (Formeln chemischer Structur), so sieht man sogleich ein, dass die Formel 1. und 2. der Pyroschleimsäure nur dann als eine gleiche Verbindungsweise der Kohlenstoffatome ausdrückend verstanden werden können, wenn man woraus weiss, dass sie einem und denselben Körper angehören. Sonst würde man annehmen müssen, dass die Formel 2 zwei Gruppen, deren Kohlenstoff wie in der Aethylkohlensäure, nur vermittelst des Sauerstoffatom's, zusammenhängt, vorstellt.

Formel 2 der Pyroschleimsäure.	Aethylkohlensäure (Lehrb. Bd. 1. S. 717)
$\left.\begin{matrix}C_4H_3\\CO\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CO\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}H\end{matrix}\right\}O$

Wie sollen denn die Worte Kekulè's (Bd. II, S. 245.) »als typischer Sauerstoff ist stets derjenige Sauerstoff angesehen, der nur mit einer seiner zwei Verwandtschaftseinheiten an Kohlenstoff gebunden ist« verstanden werden?

Ebenso zweideutig erscheinen die Formeln 2 der Carbopyrrolsäure und des Carbopyrrolamides.

Carbopyrrolsäure.	Aethylcarbaminsäure.	Carbopyrrolamid.	Diäthylharnstoff. (S. 679 u. 698).
$\left.\begin{matrix}H\\C_4H_3\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}H\\C_4H_3\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}CO\\H_2\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\C_2H_5\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}CO\\C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$

Pyroschleimsäure und Aethylkohlensäure, Carbopyrrolsäure und Aethylcarbaminsäure, Carbopyrrolamid und Aethylharnstoff, sind nach den Formeln Kekulé's ganz analog, gehören aber bekanntlich zu ganz verschiedenen Klassen von Verbindungen. Vom Standpunkte der chemischen Structur ist die Verschiedenheit dieser Körper jedoch leicht zu erkennen, obgleich Kekulé diesen Standpunkt für einen ihm längst bekannten halten möchte. Diese Verschiedenheit konnte auch von Kekulé gewiss nicht verkannt werden, indem er aber die angeführten Formeln zusammenschrieb scheint er seiner eigenen Regel nicht gefolgt zu sein; er sagt namentlich

lich (Ann. d. Ch. u. Ph. 130, S. 28 u. 29) »wenn man sich aber für gewisse Fälle eines gewissen Princips bedient, so muss für alle analogen Fälle dasselbe Princip in Anwendung gebracht werden.« Abwechselnd aber bald das eine, bald das andere Princip in Anwendung zu bringen, wo es sich um thatsächlich analoge Fälle handelt, scheint mir unlogisch zu sein.

Die von Heintz bemerkte eigenthümliche Art mit welcher Kekulé über die chemische Structur spricht, scheint von diesem Letzteren auch in seinem Lehrbuche im Bezuge auf die neueren theoretischen Ansichten anderer Chemiker in Anwendung gebracht zu sein. Wenigstens wenn man Kekulé's Betrachtungen über rationelle Formeln (Lehrb. Bd. II, S. 246) liest, scheint es, als wären alle in den letzten Jahren aufgetauchten Ideen über die Verbindungsweise der Atome in den Molecülen von Kekulé selbst zuerst ausgesprochen worden. In einer Abhandlung ist ein solches Verfahren wohl unschädlich. In einem Lehrbuche wird aber der Studierende Kekulé allein für den Begründer der neueren Ansichten über die Verbindungsweise der Atome halten müssen. Diese Ansichten sind jedoch nicht wie das Unitäre System von einem Einzelnen erschaffen; sie sind uns durch die Bemühungen mehrerer Chemiker klar geworden und haben sich nach und nach einen Ehrenplatz in der Wissenschaft erworben. Unter diesen Chemikern nimmt aber Kekulé gewiss eine der bedeutendsten Stellen ein.

Da Heintz in seiner o. a. Abhandlung von dem Glycocolläthyläther $\left.\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_2O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O \end{matrix}$ spricht und da ich diesen Körper weiter oben erwähnt habe, so will ich noch schliesslich einen von mir zu seiner Darstellung gemachten Versuch erwähnen. — Ich behandelte eine ätherische Lösung von bromessigsauren Aethyl mit trocknem Ammoniakgase, das davon reichlich, unter Wärmeentwickelung und Abscheidung von Bromammonium, absorbirt wurde. Als ich die erhaltene Lösung abdampfte, bekam ich einen unkrystallinischen Rückstand, welcher bei 100° eine langsame Zersetzung zu erleiden schien. Er entwickelte dabei namentlich einen Geruch nach Essigsäureäther und verlor die Fähigkeit sich in Aether ohne Rückstand aufzulösen. — Mit andern Versuchen beschäftigt, habe ich diese Reaction nicht näher studirt und behalte mir kein Recht vor, sie weiter zu verfolgen. Da die Einwirkung ganz glatt gegangen ist, so glaube ich annehmen zu dürfen, dass sie in der durch die nachstehende Gleichung ausgedrückten Richtung erfolgte:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_2OBr \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O + 2NH_3 = \left.\begin{matrix} H_2 \\ C_2H_2O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} N \\ O \end{matrix} + NH_4Br$$

Ueber eine neue Silbertitrirmethode. Von *Dr. Hermann Vogel.* Der Verf. vermeidet einige Uebelstände der Gay-Lussac'schen Silbertitrirung dadurch, dass er die zu untersuchende Silberlösung zu salpetrigesäurehaltige Salpetersäure und Stärkelösung mischt und Jodkaliumlösung von bekanntem Gehalt hinzusetzt. Sowie alles Silber gefällt ist färbt freiwerdendes J die Stärke. Es wird hierbei stets auf 1 Atom J, 1 Atom Silber gebraucht:

$$KJ + AgNO_3 = KNO_3 + AgJ \text{ oder } 6J + 6AgNO_3 = AgJO_3 + 5AgJ$$

Ein Gehalt an Säure oder organischen Verbindungen u. s. w. hindert nicht, natürlich aber stören Verb. die die Jodstärke entfärben wie Quecksilbersalze, Zinnoxydul, Arsenigesäure u. s. w. od. gefärbte Flüssigkeiten wie Kupferlösungen u. s. w.

Zur Prüfung photographischer Silberlösungen sind folgende Bedingungen zweckmässig.

Jodkaliumlösung: 10 Gr. KJ werden in 1 Litre Wasser gelöst und noch 23,4 CC. Wasser zugefügt, die Lösung zeigt dann in 1 CC. genau 0,01 Gr. Ag an.

Salpetrigesäure haltende Salpetersäure: 1 Gr. Eisenvitriol wird in 1000 Gr. Salpers. von 1,2 spec. G. gelöst. Wird die Säure unwirksam so setzt man einige Eisenvitriolstückchen zu.

Stärkelösung: 1 Th. Stärke wird mit 100 Th. Wasser gebrüht und das Klare abgegossen und auf 100 Th. 20 Th. reiner Salpeter zugesetzt, diese Lösung hält sich wenigstens 6 Wochen.

Man wendet 1 CC. Silberlösung, 1 CC. Salpetersäure u. 10—12 Tropfen bei starken Silberlösungen mehr Stärkelösung an, da diese dann leicht theilweise zersetzt wird. (Pogg. Ann. 124, 347).

Ueber den Gehalt an Oel in einigen Samen und die Menge, welche daraus durch Auspressen gewonnen wird. Von *S. Cloëz.* Die Menge Fett, welche in einem Samen enthalten ist, kann fast vollständig scharf durch Ausziehen mit einem neutralen, flüchtigen Lösungsmittel, wie Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Chloroform u. s. w. bestimmt werden. Die besten Resultate giebt der gute gereinigte Schwefelkohlenstoff, er löst weit weniger fremdeSubstanzen als der Aether und ist aus vielen andern Gründen dem Benzin und Chloroform vorzuziehen.

Die Ausziehung des Oels aus den Samen und Pressrükständen geschieht am vortheilhaftesten in einem eigenen Apparate, wo das Lösungsmittel dampfförmig in Berührung mit der Substanz kommt, sich in der Masse condensirt, sie durchdringt, nach und nach alle löslichen Theile aufnimmt und mit sich in einen darunter stehenden Ballon führt, der im Wasserbade erhitzt wird, um beständig das flüchtige Lösungsmittel wieder in die Höhe zu treiben, bis die Substanz vollständig erschöpft ist. Das Oel wird dann von dem Lösungsmittel durch Destillation bei 70—80° getrennt, zuletzt aber ist es nöthig, auf 140° zu erhitzen und einen Strom getrockneter Kohlensäure hindurch zu leiten um die letzten Spuren von Schwefelkohlenstoff zu entfernen.

Der Verf. hat bei einer Reihe von Samen den Gehalt an Oel, Asche, Feuchtigkeit und den andern organischen Substanzen bestimmt und dieselben Bestimmungen mit den Pressrückständen angestellt, welche bei der Oelgewinnung in der Fabrik von Boca-Gellé in Valenciennes aus denselben Samen erhalten waren. Ein Vergleich der erhaltenen Zahlen führt den Verf. zu dem Schluss, dass die Pressrückstände der Fabriken ungefähr 10 Proc. ihres Gewichts an Oel zurückhalten.

(Bull. de la soc. chim. 1865, 50).

Ueber die Verschiedenheit des Cymol's im Römisch-Kümmelöl von dem aus Campfer dargestellten.

Vorläufige Mittheilung

von *Rudolph Fittig.*

Delalande und Gerhardt erhielten dadurch, dass sie dem Campher mittelst Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink ein Molekül Wasser entzogen, einen Kohlenwasserstoff, den sie für identisch mit dem Cymol im Römisch-Kümmelöl hielten, weil er dieselbe Zusammensetzung und nahezu dieselben physikalischen Eigenschaften besass. Eine solche Uebereinstimmung kann bei dem jetzigen Standpunkt der organischen Chemie aber nicht mehr genügen, um die Identität zweier Verbindungen als bewiesen zu betrachten. Ich habe deshalb in Gemeinschaft mit Herrn Ferber die beiden Kohlenwasserstoffe einer vergleichenden Untersuchung unterworfen, bei der sich die unzweifelhafte Verschiedenheit derselben herausgestellt hat.

Das aus Römisch-Kümmelöl auf die bekannte Weise abgeschiedene α Cymol siedete constant zwischen 175°—177°. Das aus Campher mit Chlorzink dargestellte β Cymol etwas höher bei 177°—179° [1]).

Das α Cymol verbindet sich nicht direct mit 2 At. Brom wie Sieveking angiebt. Es bildet sich unter Entwicklung von Brom-

1) Die Zersetzung des Campher's mit Chlorzink ist keineswegs so einfach, dass sie durch die Formel $C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{14} + H_2O$ ausgedrückt werden könnte. Es treten Nebenprodukte auf. Das durch mehrmalige Destillation über Chlorzink von Campher völlig befreite und darauf entwässerte Oel begann schon unter 100° zu sieden und fast die Hälfte ging unter 160° über. Wir behalten uns vor, diese niedriger siedenden Producte näher zu untersuchen. Sehr wahrscheinlich sind es homologe Kohlenwasserstoffe und es zeigt sich hier dieselbe merkwürdige Thatsache, welche Würtz bei der Einwirkung von Chlorzink auf Amylalkohol beobachtet hat. Dass hier die Entstehung dieser Kohlenwasserstoffe nicht von einer Verunreinigung des Camphers mit homologen Verbindungen herrühren kann, wie es Berthelot bei Würtz's Amylalkohol annimmt, liegt auf der Hand.

wasserstoff ein schweres öliges, weder für sich noch mit den Wasserdämpfen unzersetzt destillirbares Substitutionsproduct. In der Hoffnung eine krystallinische Verbindung zu erhalten wandten wir darauf nach einander auf ein Molecül α Cymol, 4, 6 und 8 Atome Brom an und erhitzten in zugeschmolzenen Röhren, bis das freie Brom verschwunden war. Unsere Versuche aber waren vergeblich. Selbst als 8 Atome Brom angewandt waren erhielten wir nur eine dicke pflasterähnliche Masse; die nahezu die Zusammensetzung $G_{10}H_{10}Br_4$ hatte, aus der aber auf keine Weise Krystalle erhalten werden konnten.

Das β Cymol dagegen geht schon in Berührung mit 2 Atomen Brom, vollständiger bei Anwendung von 4 Atomen in eine schön krystallisirende Verbindung $G_{10}H_{12}Br_2$ über, die in Alkohol schwer löslich ist, und daraus in büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt [1]).

Beide Kohlenwasserstoffe geben mit einem Gemisch von rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, in der Kälte nur flüssige, schwer zu reinigende Nitroverbindungen, bei sehr lange fortgesetztem gelinden Erwärmen krystallisirende Dinitroverbindungen. Die Ausbeute daran ist sehr gering, weil der grösste Theil des Cymols durch die Salpetersäure oxydirt wird.

Das *α Dinitrocymol* krystallisirt aus Alkohol in farblosen, langen, glänzenden Blättchen oder Nadeln die bei 69°5 schmelzen. Kraut giebt den Schmelzpunkt dieser Verbindung zu 54° an, aber seine Verbindung war, wie die Analysen zeigen, augenscheinlich nicht genügend gereinigt. Darauf deutet auch Kraut's Angabe, dass die Verbindung sich aus heissem Alkohol als Oel abscheidet. Nur die unreine Verbindung zeigt diese Eigenschaft.

Das *β Dinitrocymol* krystallisirt in sehr kleinen, farblosen dünnen Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 90° liegt.

Durch erneuerte Behandlung mit dem nitrirenden Gemisch konnte das α Dinitrocymol nicht in Trinitrocymol verwandelt werden. Nach 2 tägigem Erwärmen und Entfernung der durch Oxy-

1) Diese Verbindung erhielten auch Riche und Berard vor Kurzem. Als ihre Arbeit (Compt. rend. 59, 141) erschien, war unsere Uuntersuchung schon begonnen u. die Einwirkung des Brom's bereits studirt.

dation gebildeten Säuren mit kohlensaurem Natron, besass die gereinigte Nitroverbindung noch den Schmelzpunct 69°5. Nur einmal erhielten wir bei der Darstellung der Dinitroverbindung neben dieser eine sehr geringe Menge langer, haarfeiner, in Alkohol viel schwieriger lösliche Nadeln, die bei 107° schmolzen und nahezu die Zusammensetzung der Trinitroverbindung hatten. Das β Dinitrocymol geht leicht in β *Trinitrocymol* über, welches aus heissem Alkohol in kurzen, dicken Prismen krystallisirt und bei 112°5 schmilzt.

Da somit die Verschiedenheit der beiden Kohlenwasserstoffe als erwiesen betrachtet werden konnte und nach den Ansichten, welche ich früher (diese Zeitschr. N. f. 1, 9) entwickelt habe, zwei isomere, aber verschieden constituirte Kohlenwasserstoffe dieser Reihe bei der Oxydation verschiedene Säuren liefern müssen, drängten sich mir Zweifel auf an der Richtigkeit der von Warren de la Rue und H. Müller gemachten Beobachtung, dass das β Cymol eben so wie das α Cymol in Terephtalsäure verwandelt werde. Ich wiederholte deshalb den Versuch. Das β Cymol wird durch ein Gemisch von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure leicht oxydirt, und die entstehende Säure zeigt äusserlich grosse Aehnlichkeit mit der Terephtalsäure, aber sie ist viel leichter löslich in heissem Wasser, und krystallisirt daraus in deutlich erkennbaren kleinen Nadeln, sie ist ferner sehr leicht löslich in Alkohol, schmilzt beim Erhitzen zuerst zu einer klaren Flüssigkeit und destillirt dann ohne bedeutende Zersetzung. Ihr Barytsalz ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und deshalb schwierig in guten Krystallen zu erhalten (terephtalsaurer Baryt erfordert nach Rösler und Beilstein 355 Th. Wasser), das Kalksalz ist ebenfalls in Wasser leicht löslich, wenn es durch Verdunsten bei mässiger Wärme oder über Schwefelsäure dargestellt wird, scheidet sich aber beim Verdunsten seiner Lösung in der Siedhitze in sehr schwer löslichen Krusten ab. Das Silbersalz ist ein schwerer weisser, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Die Analyse dieser drei Salze führte zu der Formel $C_9H_8O_4$; da indess keines derselben in so guten Krystallen erhalten werden konnte, dass es Garantie für seine Reinheit bot, bedarf diese Formel noch der weitern Bestätigung. Das bereits begonnene ausführlichere Studium der Säure

und ihrer Derivate wird darüber Gewissheit geben. Ihre Verschiedenheit von der Terephtalsäure, kann aber nach dem Erwähnten schon jetzt als unzweifelhaft betrachtet werden.

Ueber das Laserpitin.

Von *A. Feldmann.*

Die Wurzel von *Laserpitium latifolium L.* wird nur noch als Volksmittel verwendet. Die nahe botanische Verwandtschaft dieser Pflanze mit Imperatoria, Peucedanum, Athamanta, Pflanzen, die reich an interessanten Bitterstoffen sind, liess mich vermuthen, dass auch aus dem Laserpitium latif. sich ein solcher Körper erhalten lassen würde. Der Versuch hat meine Erwartungen bestätigt. Der schön krystallisirte Bitterstoff der Wurzel von Laserp. latif., den ich *Laserpitin* nennen will, zeigt eine grosse Analogie mit den Bestandtheilen der oben genannten Pflanzen. Es ist daher zu bedauern, dass die von den Aerzten vernachlässigte Pflanze von Seiten der Pharmakognosten keine eingehendere Berücksichtigung erfahren hat.

Darstellung des Laserpitins. Die trockne, fein zerschnittene Wurzel von Laserp. latif. wird mit dem doppelten Gewicht Weingeist (von 80%) einige Tage lang bei etwa 60° digerirt. Der Weingeist wird abgegossen und die Wurzel ein zweites Mal auf gleiche Weise behandelt. Ein dritter Auszug liefert dann nur sehr wenig Bitterstoff, aber sehr viel eines lästigen Harzes. Der alkoholische Auszug wird im Wasserbade abdestillirt und der aus zwei Schichten bestehende Rückstand in eine flache Schale gegossen. Nach einigen Tagen erstarrt die obere, dunkelbraune, klebrige Schicht zu einem Krystallbrei. Man presst denselben zwischen Fliesspapier und wäscht ihn mit kaltem, schwachem Weingeist um das meiste Harz zu entfernen. Dann wird das noch stark durch ein weiches Harz verunreinigte Laserpitin in Alkohol gelöst und die Lösung mit einer alkoholischen Bleizuckerlösung gefällt. Alles Harz fällt als ein flockiger brauner Niederschlag heraus. Das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, liefert beim Verdunsten zunächst einige durch Filtration leicht zu entfernende Flocken und

dann ein vollkommen weisses, prachtvoll krystallisirtes Laserpitin. — Der beim Waschen des rohen Laserpitins ablaufende Alkohol, hält noch grosse Mengen dieses Bitterstoffes gelöst. Die ganze Ausbeute ist ziemlich beträchtlich. Die Analysen der reinen Verbindung führten zur Formel $C_{24}H_{36}O_7$.

Das Laserpitin krystallisirt leicht in farblosen, rhombischen Prismen. Es ist geruch- und geschmacklos. Nur durch beigemengtes Harz erhält es einen bitteren Geschmack. Es ist in kaltem und kochendem Wasser unlöslich. Leicht löslich in Benzin, Terpentinöl, Fetten und ganz besonders in Chloroform. Ein Theil Laserpitin bedarf zur Auflösung etwa 3,6 Thl. Aether, 9 Thle absoluten Alkohol, 12,3 Thl. Schwefelkohlenstoff und 21,7 Theile Weingeist von 85%. Die Gegenwart des Harzes erhöht die Löslichkeit bedeutend. Die alkoholische Lösung reagirt neutral und schmeckt sehr intensiv bitter, wie Quassia.

Das Laserpitin schmilzt bei 114°. Die geschmolzene Verbindung erstarrt zu einer amorphen, harzähnlichen Masse, die allmählig wieder krystallinisch wird. Beim raschen Verdunsten seiner Lösungen scheidet sich das Laserpitin amorph ab. Beim Erhitzen sublimirt es unzersetzt in öligen Tropfen. Eine alkoholische Lösung desselben wird durch Wasser milchig gefällt. Durch heftiges Schütteln bilden die kleinen Krystalle dann einen käsigen Brei. Das Laserpitin ist unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren. Es löst sich in conc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure und wird durch Wasser wieder gefällt. Die alkoholische Lösung desselben wird durch alkoholische Lösung von Bleizucker, Sublimat, salpetersaurem Silber, Jodkalium und den Alkalien nicht gefällt.

Salzsäure wirkt unter gewöhnlichen Umständen nicht auf Laserpitin. Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre mit conc. HCl auf 150° wird es in eine braune, schmierige Masse verwandelt. Aehnlich wirkt verdünnte Schwefelsäure bei 260°. Die interessanteste Spaltung erleidet aber das Laserpitin durch conc. Kali. Zu diesem Zweck versetzt man eine in der Wärme gesättigte alkoholische Lösung von Laserpitin, mit so viel concentrirter Kalilauge, dass der entstehende Niederschlag sich wieder löst. Das Gemenge wird dann einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, zuletzt bis zur Verjagung des Alkoholes. Man neutralisirt hierauf mit verd.

Schwefelsäure, filtrirt vom ausgeschiedenen braunen Harze ab und destillirt das Filtrat nach dem Zusatz einer neuen Menge Schwefelsäure. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich eine ansehnliche Menge einer schön krystallisirten Säure, welche die Zusammensetzung und alle Eigenschaften der *Angelikasäure* zeigt. Aus dem wässrigen Destillat lässt sich durch Schütteln mit Aether und Verdunsten des ätherischen Auszuges noch mehr Angelikasäure gewinnen.

Der oben erwähnte, beim Neutralisiren der kalischen Lösung mit verd. Schwefelsäure erhaltene, braunrother Niederschlag wurde in Alkohol gelöst. Die braune Lösung liess sich durch Thierkohle nicht entfärben. Sie lieferte beim Verdunsten eine bräunliche, harzige Masse, die sich an den Wänden der Schale in gelben Tropfen absetzte und allmählich fest wurde. Mit der Zeit wurde die Masse krystallinisch. Sie liess sich nicht ohne Zersetzung sublimiren, löste sich in Alkalien und wurde daraus durch Säuren gefällt. Diese Verbindung besitzt einen pfefferartigen Geruch und etwas kratzenden Geschmack. Ueber Schwefelsäure getrocknet, entsprach ihre Zusammensetzung der Formel $C_{14}H_{22}O_4$. Da dieselbe offenbar ein alkoholartiger Körper ist, so nenne ich sie *Laserol* und die Zersetzung des Laserpitins durch Alkalien erklärt sich sehr einfach durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Laserpitin}}{C_{24}H_{36}O_7} + H_2O = \underset{\text{Laserol}}{C_{14}H_{22}O_4} + \underset{\text{Angelikasäure.}}{2C_5H_8O_2}$$

Die Zersetzung des Laserpitins ist daher vollkommen analog der Zersetzung des *Athamantins* durch Salzsäure:

$$\underset{\text{Athamantin}}{C_{24}H_{30}O_7} + H_2O = \underset{\text{Oreoselin}}{C_{14}H_{12}O_4} + \underset{\text{Valeriansäure.}}{2C_5H_{10}O_2}$$

Das Laserpitin unterscheidet sich vom Athamantin durch einen Ueberschuss von 6 H.

Die Wurzel von Laserp. latif. enthält neben Laserpitin noch eine geringe Menge *ätherisches Oel*. Aus einigen Pfunden der Wurzel wurde durch Destillation mit Wasser nur etwa 1 Gramm eines dickflüssigen Oeles erhalten, von ranzigem Geschmack und an Ol. Pelargonii errinnerndem Geruch. Es verpuffte nicht mit Jod, gab mit Ammoniak und Silberlösung keinen Silberspiegel und lieferte

mit Oxydationsmitteln keine Angelikasäure. Warscheinlich war durch das Trocknen der Wurzel dass weisse Oel derselben verharzt.

Untersuchungen über einige Oxydationsproducte der Fette.

Von *A. E. Arppe.*

Acta Societatis scientiarum Fennicae. Band 8.

Der Verf. hat seine in vorläufigen Mittheilungen [1]) bekannt gewordenen Versuche zusammengestellt. Bei der Oxydation der Fette treten dreierlei Producte auf: 1) flüchtige Fettsäuren $C_nH_nO_4$, namentlich *Oenanthylsäure*, 2) feste Säuren $C_nH_{n-2}O_8$ und 3) ein öliger, grösstentheils aus *Nitrocaprylsäure* bestehender Körper. Zur Trennung werden die beim Abdampfen der salpetersauren Lösung erhaltenen Krystallisationen, getrocknet, geschmolzen, mit kaltem Wasser und dann mit Aether ausgezogen. Der ölige Körper wird am leichtesten aufgenommen, die festen Säuren aber um so leichter je höher ihr Atomgewicht ist. Die aus den Aetherauszügen abgeschiedenen Säuren werden so lange der fraktionirten Krystallisation aus Aether unterworfen, bis ihre Eigenschaften sich nicht mehr ändern. Als Regel ist zu bemerken, dass *körnige Krystallisationen stets auf ein Gemenge deuten.*

Der Verf. hat 1) Bienenwachs, Wallrath, Stearinsäure, Muskatbutter, 2) rohe Oelsäure (mit viel Palmitin- und Stearinsäure), Baumöl, Mandelöl, Lorbeer- und Crotonöl, 3) Ricinusöl 4) Leinöl in ihrem Verhalten zu Salpetersäure untersucht. Er zieht aus seinen Beobachtungen den allgemeinen Schluss, dass die Säuren $C_nH_nO_4$ *Sebacinsäure* und alle übrigen fetten Säuren *Azelaïnsäure* als höchstes Oxydationsprodukt liefern. Die Oxydationsprodukte von niedrigerem Kohlenstoffgehalt sind meist nur secundäre Zersetzungsprodukte, so geht z. B. die Sebacinsäure beim Kochen mit Salpetersäure in Adipin- und Bersteinsäure über. Mit der Adipinsäure ist die vom Verf. früher beobachtete *Oxypyrolsäure* identisch.

1) Ann. Chem. Pharm. 116, 143; 120, 288; 124, 86.

Neben Sebacin- und Azelaïnsäure, wird aus sämmtlichen Fetten *Korksäure* gebildet. Die *Pimelinsäure* hat der Verf. nicht auffinden können. *Bernsteinsäure* ist ein Oxydationsprodukt der höheren Glieder der Reihe $C_nH_{n-2}O_8$. Da Sebacinsäure durch Oxydation in Adipinsäure übergeht, so musste aus Analogie aus Azelaïnsäure *Lipinsäure* und aus einer Säure $C_{22}H_{20}O_8$ (Roccellsäure?) die *Pimelinsäure* entstehen.

1) *Sebacinsäure* $C_{20}H_{18}O_8$. Wird am besten aus Wallrath oder Stearinsäure erhalten. Wallrath wird mit dem gleichen Gewicht Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. zwei Tage lang gekocht. Man entfernt die saure Lösung und behandelt den überschüssigen Wallrath auf die gleiche Weise, bis er zuletzt in ein nicht flüchtiges Oel verwandelt wird. Die sauren Auflösungen werden abgedampft und die ausgeschiedene, schwerlösliche Krystallisation aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die erhaltenen körnigen Krystalle wäscht und trocknet man, schmilzt sie und behandelt sie nach dem Pulverisiren so lange mit kaltem Aether, bis letzterer nur noch wenig aufnimmt und der Rückstand beim Auflösen in Wasser in Nadeln krystallisirt (Korksäure). Die mittleren Krystallisationen werden dann nach dem Trocknen und Schmelzen mit Aether in der angegebenen Weise behandelt. Man fährt mit den Reinigungsversuchen fort, bis man endlich eine in Aether leichter als Korksäure lösliche Säure in glänzenden Krystallblättern erhält. Das ist die *Sebacinsäure*.

Besser löst man den bei der Oxydation des Wallraths erhaltenen schwerlöslichsten Theil, nach dem Entfernen des öligen Körpers in so viel Wasser, dass erst bei längerem Stehen sich ein Niederschlag absetzt. Derselbe ist dann fast reine Sebacinsäure. Durch Behandeln mit Aether kann ihr die Spur Korksäure und alles Oel entzogen werden. Der ölige Körper scheint die bei der Oxydation gebildete Sebacinsäure vorzugsweise zu lösen, daher ist derselbe gehörig mit Wasser auszukochen.

Die reine Sebacinsäure schmilzt bei 127°—128°.

2) *Azelaïnsäure* $C_{18}H_{16}O_8$. Aus den Versuchen des Verf.'s ergiebt sich, dass diese schon von Laurent beobachtete Säure identisch ist mit der *Lepargylsäure* von Wirz und der *Anchoinsäure* von Buckton.

Ueber Darstellung, Eigenschaften und Salze der Azelaïnsäure siehe Ann. Chem. Pharm. 124, 88.

Chlorbaryum bringt in einer hinreichend verdünnten ammoniakalischen Lösung von Azelaïnsäure keinen Niederschlag hervor. Beim Erhitzen der Lösung entsteht aber eine Trübung, und in einer concentrirteren Lösung sogar ein starker Niederschlag von feinen, durchsichtigen Krystallnadeln. Ein Zusatz von Alkohol oder Ammoniak trübt die klare Lösung der beiden Salze.

Azelaïnsäure löst sich ohne Schwärzung bei gelindem Erwärmen in conc. Schwefelsäure. Beim Erhitzen tritt aber Schwärzung und Entwickelung von schwefliger Säure ein. Mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt liefert die Azelaïnsäure viel Gas und stechend riechende Dämpfe (schweflige Säure). Das *Anhydrid* der Azelaïnsäure wurde vergebens darzustellen versucht.

Ein *saures Kalisalz* der Azelaïnsäure konnte der Verf. nicht erhalten. Das mit überschüssiger Säure versetzte neutrale Kalisalz schied beim Abdampfen die freie Säure aus. Später krystallisirte unverändertes neutrales Salz.

Beim Verdunsten einer Lösung von Azelaïnsäure in *kohlensaurem Natron-Kali* im Exsiccator, wurde eine reichliche Efflorescirung erhalten, die aber mehr Ka enthielt, als einem Doppelsalze entsprechen würde. *Azelaïnsaures Kadmium* ist ein weisses Pulver.

Azelaïnsaures Mangan $C_{18}H_{14}Mn_2O_8 + 4HO$ aus Manganvitriol und azelaïnsaurem Ammoniak erhalten. Schwach hellrothe, deutlich krystallinische, glänzende Flitter und Blättchen. In heissem Wasser löslich. Verliert bei 100° alles Wasser. — Beim Abdampfen einer Lösung von kohlensaurem Mangan in Azelaïnsäure wird das wasserfreie Salz erhalten.

Azelaïnsaures Kobalt. Azelaïnsaures Ammoniak giebt mit Chlorkobalt erst beim Erwärmen einen schmutzig hellrothen, flockigen Niederschlag, der sich beim Erkalten vollständig löst. Erhitzt man bis zum Kochen so wird der Niederschlag erst schön veilchenblau, dann mehr roth und beim Waschen mit Wasser blass rosenroth. Dabei wird er in Wasser unlöslich, löst sich aber in Ammoniak.

Azelaïnsaures Eisenoxydul. Weisser flockiger Niederschlag. Wird bald dunkel.

Eine Lösung von azelaïnsaurem Ammoniak giebt mit *Sublimat*

einen amorphen, weissen Niederschlag, der sich beim Kochen mit Wasser nicht verändert; *ebenso verhält sich salpetersaures Quecksilberoxydul.*

Zinnchlorür erzeugt einen harzigen Niederschlag, der beim Erwärmen bald körnig wird. *Wismuthsalze* geben einen weissen und *Uranoxydsalze* einen hellgelben Niederschlag. *Chromalaun* scheidet beim Erwärmen einen flockigen, schmutziggrünen Niederschlag ab.

Azelaïnsaures Ammoniak konnte nur durch Einleiten von NH_3 in eine alkoholische Lösung der Säure erhalten werden, wobei es als ein weisses Pulver herausfiel. Nach dem Waschen mit Alkohol konnte es ohne Zersetzung auf 100° erhitzt werden. Bei 120°—140° verliert es fast alles NH_3, bei 150° beginnt auch etwas Säure sich zu verflüchtigen. Aus dem Gewichtsverlust bei 150° ergiebt sich die Formel $C_{18}H_{16}(NH_4)O_8$.

Azelamid. Der durch Erhitzen des Ammoniaksalzes auf 140° erhaltene Rückstand verhielt sich wie die freie Säure und hielt nur 2 % N. Offenbar war also nur wenig von dem Amid entstanden. Azelaïnsäure-Aether wird von Ammoniak nicht angegriffen.

Azelaïnsäure-Aether $C_{18}H_{14}(C_4H_5)_2O_8$. Durch Sättigen einer alkoholischen Lösung der Säure mit HCl erhalten. Farbloses Oel von schwach ätherischem Geruch. Leichter als Wasser. Siedet unter Zersetzung bei 260°.

Azelaïnsaures Methyl $C_{18}H_{14}(C_2H_3)_2O_8$ dem Aethyläther analog.

3) *Korksäure* $C_{16}H_{14}O_8$. Ihre Darstellung wurde oben erwähnt. Wegen der geringen Löslichkeit dieser Säure in Wasser und Aether kann sie leicht von den andern Säuren getrennt werden. Durch fraktionirtes Behandeln der geschmolzenen Säure mit Aether wird sie vollkommen rein erhalten. Die Korksäure schiesst beim Erkalten einer warmen Lösung in zolllangen Nadeln oder tafelförmigen Krystallen von unregelmässiger Begränzung an. Die Korksäure schmilzt bei 140°. Die geschmolzene Säure erstarrt beim Erkalten in durchsichtigen, zugespitzten Krystallen. Sie sublimirt unter theilweiser Zersetzung bei 150°—160° in halbzolllangen, feinen Nadeln.

Korksaures Kali $C_{16}H_{12}K_2O_8$. Durchsichtige, glasglänzende Nadeln und Blätter, die unter dem Mikroskop als vierseitige Ta-

feln erscheinen. Leichtlöslich. Ein saures Salz konnte nicht erhalten werden.

Natronsalz. $C_{16}H_{12}Na_2O_8+HO$. Warzenförmige und dendritische Aggregate. Kann auf 160° ohne Zersetzung erhitzt werden, bei höherer Temperatur schmilzt es und bläht sich auf. Ein saures Salz $C_{16}H_{12}NaO_8$ wird leicht in einigen Linien langen Nadeln erhalten, die zu scheiben- und büschelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Unter gewissen Umständen zersetzt sich eine zu wässrige Lösung dieses Salzes in freie Säure und das neutrale Salz.

Barytsalz $C_{16}H_{12}Ba_2O_8$. Durch Sättigen einer warmen Lösung der freien Säure mit Aetzbaryt entsteht ein pulveriger Niederschlag, während die Lösung beim Abdampfen krystallinische Krusten des Barytsalzes absetzt. Auch durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Chlorbaryum zu erhalten. Eine verdünnte Lösung des Ammoniaksalzes scheidet erst beim Kochen einen Niederschlag aus.

Strontiansalz $C_{16}H_{12}Sr_2O_8$. Durch doppelte Zersetzung des Ammoniaksalzes mit SrCl erhalten ein krystallinisch körniges Pulver.

Kalksalz $C_{16}H_{12}Ca_2O_8+2HO$. Wie das Strontiansalz erhalten und diesem ähnlich. In verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst beim Erwärmen.

Magnesiasalz $C_{16}H_{12}Mg_2O_8+6HO$. Warzenförmige Krystallaggregate, die aus feinen Nadeln bestehn und ein sehr verwittertes Ansehen besitzen. Ist in warmen Wasser nicht löslicher als in kaltem. Durch viel Alkohol aus der wässrigen Lösung fällbar.

Thonerdesalz. Weisser, pulveriger Niederschlag.

Zinksalz $C_{16}H_{12}Zn_2O_8$. Weisser feinkörniger Niederschlag.

Mangansalz $C_{16}H_{12}Mn_2O_8+6HO$. Das Ammoniaksalz mit Manganvitriol versetzt, erstarrt nach einiger Zeit zu einem Brei, gebildet aus hellrothen, perlmutterglänzenden Flittern. Bereitet man das Salz durch Zusammenmischen warmer Lösungen, so enthält es weniger Krystallwasser. Kocht man das Salz mit Wasser so wird es fast wasserfrei. Beim Abdampfen der Lauge von den krystallinischen Flittern schlägt sich ein schweres krystallinisches Pulver nieder, das gar kein Wasser enthält.

Das *Nickelsalz* fällt auf Zusatz von Alkohol zu dem Gemische des Ammoniaksalzes und Nickelvitriol, als ein flockiger, in Wasser löslicher Miederschlag.

Kupfersalz $C_{16}H_{12}Cu_2O_8 + 2HO$. Grasgrüner Niederschlag, der nach dem Trocknen blaugrün wird. In Wasser fast unlöslich.

Silbersalz $C_{16}H_{12}Ag_2O_8$. Weisser, pulveriger Niederschlag. Im feuchten Zustande schwärzt es sich am Tageslicht. Kann ohne Zersetzung auf 160° erhitzt werden.

Bleisalz. $C_{16}H_{12}Pb_2O_8$. Weisser, krystallinischer Niederschlag durch Fällen, der mit Essigsäure versetzten Lösung des Ammoniaksalzes mit Bleizucker. Ein *basisches Bleisalz* $C_{16}H_{12}Pb_2O_8 + 4PbO$ erhält man als ein feines, weisses Pulver durch Kochen des neutralen Salzes mit Ammoniak.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt bei langsamen Verdunsten in glasglänzenden, quadratischen, ziemlich grossen Tafeln, welch auf der Oberfläche leicht ein verwittertes Ansehen annehmen. Sie lösen sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol. Beim Erkalten einer warmen Lösung scheidet sich das Salz in reichlicher Menge als eine unregelmässige, durchsichtige Krystallmasse aus. Kann ohne Zersetzung auf 100° erwärmt werden. Bei höherer Temperatur verliert es Ammoniak, schmilzt bei 120° und entwickelt bei 170° kein Ammoniak mehr. Der geschmolzene Rückstand erstarrt krystallinisch. Er ist ein Gemenge von Korksäure und dem *Suberimid*. Durch Aether kann die freie Säure entfernt werden. Das Suberimid ist ein weisses, sehr feines Krystallmehl, das sich beim Erwärmen in Wasser u. Alkohol löst, beim Erkalten in undeutlichen Krystallen sich abscheidet. Schmilzt etwas über 170°. Zersetzt sich beim Erhitzen. Mit Alkalien erhitzt entwickelt es NH_3. Zusammensetzung $C_{16}H_{15}NO_6$ [1]).

4) *Pimelinsäure.* $C_{14}H_{12}O_8$. (?) Diese Säure hat der Verf. unter den Oxydationsprodukten der Fette nicht auffinden können. Was er früher (Ann. Chem. Pharm. 124, 99) dafür hielt, erwies sich bei genauerer Prüfung als *Adipinsäure*.

5) *Adipinsäure* $C_{12}H_{10}O_8$. Diese Säure verdankt ihre Entstehung stets der Sebacinsäure. Sie ist identisch mit der früher vom Verf. als *Oxypyrolsäure* beschriebenen Säure. Man stellt sie am besten durch Kochen der Sebacinsäure mit Salpetersäure dar. Durch Umkrystallisiren aus Wasser kann die beigemengte leichter

1) Ist demnach wohl *Suberaminsäure*? B.

lösliche Bernsteinsäure entfernt werden. Wird die geschmolzene und pulverisirte Säure dann noch mit kaltem Aether behandelt, so löst sie sich leicht darin auf, während fast alle Bernsteinsäure zurückbleibt. Die Ausbeute an Adipinsäure bei Oxydation der Fette $C_nH_nO_4$ ist gering, am meisten erhält man aus Wallrath und Stearinsäure.

Die Adipinsäure bildet glasglänzende, spröde Blätter oder prismatische abgeplattete Nadeln von ein Paar Linien Länge. Sie schmilzt bei 148° und kann bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung sublimirt werden. Sie ist in heissem Wasser viel löslicher als in kaltem. Sie löst sich leicht in Alkohol u. Aether.

Kalisalz $C_{12}H_8K_2O_8 + C_{12}H_9KO_8$. Schiesst aus einer neutralen Lösung in feinen durchsichtigen Nadeln an.

Natronsalz $C_{12}H_8Na_2O_8 + 4HO$. Weisse, leichtlösliche Krystallmasse, von verwittertem Ansehen.

Barytsalz $C_{12}H_8Ba_2O_8$. Durch Sättigen der freien Säure mit Aetzbaryt und Abdampfen erhalten. Körnig krystallinisches Pulver. Das Ammoniaksalz trübt sich auf Zusatz von BaCl erst beim Kochen.

Kalksalz $C_{12}H_8Ca_2O_8 + 2HO$. Adipinsaures Ammoniak wird durch CaCl nur in concentrirter Lösung gefällt, eine verdünntere Lösung scheidet erst beim Kochen einen schweren, krystallinischen Niederschlag ab. Eine verdünnte Lösung beider Salze scheidet beim Verdampfen im Exsiccator aus feinen Nadeln gebildete Krusten ab. Stets hat das Salz die obige Zusammensetzung.

Adipinsaures Ammoniak scheidet auf Zusatz von Zinkvitriol allmählig einen schweren krystallinischen Niederschlag des *Zinksalzes* aus, dessen Entstehung durch Reiben mit einem Glasstabe sehr befördert wird. — Eine mit Manganvitriol versetzte Lösung des Ammoniaksalzes liefert beim Verdampfen hellrothe Krystallkrusten des *Mangansalzes*.

Cadmiumsalz $C_{12}H_8Cd_2O_8 + 4HO$. Eine warme, concentrirte Lösung des Ammoniaksalzes giebt mit schwefelsaurem Cadmium versetzt, beim Erkalten, deutliche Krystalle.

Kupfersalz $C_{12}H_8Cu_2O_8$. Grüner, unlöslicher Niederschlag.

Silbersalz $C_{12}H_8Ag_2O_8$. Feines, weisses, unlösliches Pulver.

Bleisalz $C_{12}H_8Pb_2O_8$. Pulverig. Unlöslich.

Eisensalz. Braunrother, flockiger Niederschlag, schon äusserlich vom azelainsaurem Eisenoxyd verschieden.

Adipinsaures Ammoniak ist das charakteristischste Salz der Säure. Es wird leicht in grossen, vollständig ausgebildeten monoklinen Krystallen erhalten. Bei 130°—140° verliert es Wasser und Ammoniak. Bei 150° ist die Zersetzung vollendet. Aus dem geschmolzenen Rückstand kann durch Wasser eine krystallinische Substanz, von schwach saurem Geschmack, ausgezogen werden — *Adipinamid*? Sie schmilzt bei 160°—165° und giebt mit Alkalien geglüht Ammoniak. Ihre ammoniakalische Lösung giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag.

Adipinsäure-Aether. Flüssig, siedet bei 245° ohne Zersetzung. Ammoniak wirkt darauf nicht ein.

6) *Lipinsäure* $C_{10}H_8O_8$.(?) Was früher für diese Säure gehalten wurde (s. Wirz Ann. Chem. Pharm. 104, 278) ist nur unreine *Bernsteinsäure.* Da aus *Sebacinsäure* $C_{20}H_{18}O_8$ bei der Oxydation *Adipinsäure* $C_{12}H_{10}O_8$ entsteht, so war die Bildung einer Säure $C_{10}H_8O_8$ aus der *Azelainsäure* $C_{18}H_{16}O_8$ zu vermuthen. Aber auch hier erhielt der Verf. nur Bernsteinsäure. Da die *Brenzweinsäure* nicht zu Bernsteinsäure oxydirt werden kann, so hält der Verf. sie für einer andern Reihe angehörig.

7) *Nitrocaprin- und Nitrocaprylsäure.* Aus diesen beiden Säuren besteht das bei der Oxydation der Fette erhaltene Oel. Der Verf. fand alle Angaben von Wirz (Ann. Chem. Pharm. 104, 289) für diesen Körper bestätigt. Er entsteht in grösster Menge aus Wallrath. Die hellgelbe Farbe desselben konnte durch Chlor nicht entfernt werden. Durch Auskochen mit Wasser wurden alle Beimengungen entfernt.

Nach dem Trocknen in gelinder Wärme bildet der Körper einen durchsichtigen, gelblichen, fettig anzufühlenden Syrup, von schwach ranzigem Geruch und bitterem, anhaltendem Geschmack. Einige Grade unter 0° blieb er ganz klar.

Aus der Analyse der freien Säure und eines daraus dargestellten Aethers ergab sich, dass das Oel gröstentheils aus *Nitrocaprinsäure* $C_{20}H_{19}(NO_4)O_4$ besteht. Das *Silbersalz* durch Fällen einer *verdünnten* Lösung der ammoniakalischen Lösung des Oeles mit einer *unzureichenden* Menge Silberlösung erhalten, ist ein floc-

kiger gelber Niederschlag, der ohne Zersetzung mit Wasser gewaschen werden kann. Stellt man mit der Silberlösung partielle Fällungen an, so sind die ersten Niederschläge harz- und pflasterähnlich. Ihr Silbergehalt beträgt oft kaum 25%. Die späteren Niederschläge sind weiss und haben etwa 33%Ag (für Nitrocaprinsaures Silber berechnen sich 33,3%Ag). Die letzten Niederschläge hatten 37%Ag und bestehen daher wesentlich aus *Nitrocaprylsäure* $C_{16}H_{15}(NO_4)O_4$.

Die braune Lösung des Oeles in conc. Alkalien lässt auf Zusatz von Säuren ein *grünes* Oel fallen, das sich bald zersetzt und von Salpetersäure unter heftiger Reaktion in ein gelbes Oel verwandelt wird.

Der Destillation unterworfen fängt das Oel erst bei 160° an roth zu werden und Gasblasen zu entwickeln, bei 190° geräth es in volles Kochen, wobei das Thermometer fortwährend steigt.

Das Oel ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. Auf dem Platinblech verbrennt es lebhaft und unter Funkensprühen. Es löst sich in conc. Salpetersäure und kann damit einige Zeit ohne Veränderung gekocht werden. Es löst sich in conc, Schwefelsäure, nicht in conc. HCl. Reducirende Mittel sind ohne Wirkung, nur Schwefelammonium scheint eine interessante Veränderung zu bewirken.

Die Mutterlauge aus welcher die flüchtigen, öligen und krystallisirenden Säuren abgeschieden sind, scheint Oxydationsprodukte des *Glycerin* und *Aethal* (vom Wallrath) zu enthalten. Sie kann nicht eingetrocknet werden, bei 70° zersetzt sie sich unter Gasentwickelung. Wahrscheinlich enthält sie *Glycerinsäure*. Aus dem Wallrath glaubt aber der Verf. ein besonderes, der Glycerinsäure entsprechendes Oxydationsprodukt erhalten zu haben.

Ueber die Zersetzung der unterchlorigsauren Salze durch die Superoxyde des Nickels und Kobalts.

Von Dr. *C. Wicke.*

Wie ich schon früher[1]) mitgetheilt habe, wird bei der Oxy-

1) Diese Zeitschrift N. F. Bd. I, S. 87.

dation des Nickeloxyduls zu Superoxyd mittelst unterchlorigsauren Natron der Ueberschuss dieses letzteren unter Entwicklung von Sauerstoffgas vollständig zerlegt. Dieser Erscheinung, welche vor langer Zeit beobachtet wurde, erwähnte bereits Winkelblech in seiner trefflichen Abhandlung über die Kobaltoxyde [1]) mit den Worten: „Es ist bekannt, dass die Präcipitate, die durch unterchlorigsaure Alkalien in Nickel- und Kobaltlösungen erhalten werden, das überschüssige unterchlorigsaure Natron fortwährend zerlegen. Diese Kraft ist so stark bei ihnen, dass ich wenige Grane eine ganze Flasche unterchlorigsaures Natron zersetzen sah. Das entwickelte Gas ist jedoch nicht blos Sauerstoff, sondern enthält viel Chlor."

Winkelblech will neben einer Sauerstoff- auch eine Chlorentwicklung bemerkt haben; dieselbe kann indess nur bei einer unzureichenden Menge von freiem Alkali stattfinden, wie dies folgendes Schema veranschaulicht:

$$2(NiO,SO_3)+2(NaO,ClO)=2(NaO,SO_3)+Ni_2O_3+O+2Cl.$$

Genügt die Quantität des Alkalis zur vollständigen Fällung des Nickeloxyduls, so haben wir folgendes Bild der Zersetzung:

$$4NiO+(2NaO,ClO)=2Ni_2O_3+NaCl+NaO,ClO.$$

Dieser Gleichung zufolge würde also gar keine Gasentwicklung stattfinden; aber ich habe bereits die Existenz einer höheren Oxydationsstufe von der Zusammensetzung Ni_4O_7 nachgewiesen, mit deren Bildung zugleich das Auftreten von Sauerstoff verbunden ist, gemäss der Formel:

$$4NiO+2(NaO,ClO)=2NaCl+Ni_4O_7+O.$$

Beim Erwärmen tritt dann noch 1 At. Sauerstoff aus und das weit beständigere Oxyd $Ni_4O_6=2Ni_2O_3$ bleibt zurück.

Fügt man nun von Neuem unterchlorigsaures Natron hinzu, so bildet sich wieder das Oxyd Ni_4O_7 neben freiem Sauerstoff

$$2Ni_2O_3+NaO,ClO=Ni_4O_7+O+NaCl.$$

und somit ist klar, dass man mit einer gegebenen Menge Nickeloxydul oder Nickelsuperoxyd unbegrenzte Quantitäten eines unterchlorigsauren Salzes in angegebener Weise zerlegen kann.

---

1) Annalen der Pharmacie B. 13, S. 255.

Hiermit glaube ich die bis dahin räthselhafte Erscheinung genügend erklärt zu haben. Beim Kobaltoxyd findet der Prozess wahrscheinlich in ähnlicher Weise statt.

Ich will bei dieser Gelegenheit noch auf das grosse Bestreben des Nickeloxyduls, Superoxyd zu bilden, sobald ihm der Sauerstoff in passender Form geboten wird, aufmerksam machen, ein Bestreben, welches selbst die Gegenwart eines schwefligsauren Salzes, dieses kräftig wirkenden Reductionsmittels nicht aufzuheben vermag. Es bildet sich sogar nach einiger Zeit Superoxyd inmitten einer freies Alkali enthaltenden Lösung von schwefligsaurem Natron. Sehr rasch findet diese Oxydation statt, wenn man den Versuch in der Weise anstellt, dass man auf den Boden einer geräumigen, etwa 5 Ltre. fassenden, Flasche etwas frisch gefälltes Nickeloxydul bringt und dann eine alkalisch reagirende Lösung von schwefligsaurem Natron hinzufügt. Ein mehrmaliges heftiges Durchschütteln genügt dann schon, um die Oxydation herbeizuführen. Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass hierbei der Sauerstoff der Luft ozonisirt und so die Bildung des Superoxyds veranlasst wird [1]).

Ueber eine neue Bildungsweise der Anhydride und Aether [2]).

Von *J. Broughton.*

Journal of the chem. soc. [3] 3, 21. Jan. 1865.

Der Verf. versuchte die organischen Säureanhydride direkt aus den Salzen abzuscheiden, wie das bei einigen unorganischen Anhydriden möglich ist, doch wurde durch Erhitzen von essigsaurem oder benzoësaurem Kalium mit Borsäure nicht das erwünschte Resultat erhalten. Der Verf. gelangte aber zum Ziele als er die Bleisalze mit Schwefelkohlenstoff zersetzte.

---

1) Ich berichtige bei dieser Gelegenheit einen Druckfehler in meiner früheren Mittheilung. Auf S. 88 Z. 5 und 12 v. o. muss es heissen: „Das aus 1 Grm. der angewandten Verbindung erhaltene Superoxyd", statt: „1 Grm. des Oxydes."—

2) $C = 12; O = 16; S = 32$.

Bei 100° getrockneter Bleizucker wurde aufs feinste zerrieben und in Portionen von 20 Gramm mit soviel Schwefelkohlenstoff vermischt, dass ein dünner Brei entstand. Die bloss bis zu einem Drittel mit dem Gemenge angefüllten Röhren wurden auf 165° erhitzt und von Zeit zu Zeit geöffnet und wieder zugeschmolzen, um die gebildete Kohlensäure zu entfernen. Wenn sich beim Oeffnen der Röhren nur noch wenig Gas entwickelte, wurde der flüssige Röhreninhalt der Destillation unterworfen. Hierbei ging zuerst der überschüssige Schwefelkohlenstoff über, dann wenig Essigsäure mit einer Spur Aceton, und endlich blieb das Thermometer bei 137° constant stehen. Was jetzt destillirte war reines *Essigsäure-Anhydrid*, gebildet nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\ Pb\end{matrix}\right\}O_2 + CS_2 = 2\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + CO_2 + 2PbS.$$

Essigsaures Silber wurde vom Schwefelkohlenstoff ebenso und noch viel leichter zersetzt.

Nach der obigen Reaktion werden sich wohl auch zusammengesetzte und einfache Aether darstellen lassen. Um dieses zu prüfen, wurden 20 Gr. getrockneter und fein geriebener Bleizucker mit 3 Gr. Phenol und einem grossen Ueberschuss an Schwefelkohlenstoff auf 170° erhitzt. Von Zeit zu Zeit wurde die gebildete Kohlensäure durch Oeffnen des Rohres entfernt. Als hierauf der flüssige Röhreninhalt destillirt wurde, ging zunächst der überschüssige Schwefelkohlenstoff über, dann ziemlich viel Essigsäure, hierauf eine geringe Menge Essigsäure-Anhydrid und endlich stieg das Thermometer rasch auf 190° und bei 210° war die Retorte trocken. Der über 190° siedende Antheil des Destillats wurde einige Male fraktionnirt, wodurch eine constant siedende Flüssigkeit als Hauptprodukt erhalten wurde. Analyse und Dampfdichte (gef. 4,72 bei 216°) derselben führten zur Formel des *essigsauren Phenyls* $C_2H_3(C_6H_5)O_2$.

Das essigsaure Phenyl ist eine farblose, bei 200° siedende Flüssigkeit, die einen eigenthümlichen, angenehmen und sehr haftenden Geruch besitzt. Spec. Gew. = 1,074. Durch Stehen färbt sich der Aether gelb. Er ist wenig in Wasser löslich, ohne Wirkung auf Lackmus und wird durch siedendes Wasser selbst bei 180° nicht zersetzt. Er zeigt dann nur eine schwach saure Reak-

tion. Durch Kochen mit ätzenden Alkalien wird der Aether allmählig zersetzt in essigsaures Salz und Phenol. Er hat dasselbe Brechungsvermögen wie das deutsche *fusible glass* (?), so dass Röhren von Letzterem beim Eintauchen in den Aether unsichtbar werden.

Der Verf. versucht gegenwärtig nach obiger Reaktion das Phenol direkt in Phenyläther umzuwandeln und auch gemischte Aether und Anhydride darzustellen. Einstweilen theilt er mit, dass *Chlor-, Brom-, Jod-* und *Fluorblei* von CS_2 nicht angegriffen werden. *Salpetersaures Silber* wird davon leicht zersetzt, es bildet sich Schwefelsilber, eine feste, weisse Substanz und eine grüne Flüssigkeit. Beim Oeffnen der Röhre trat aber eine heftige Explosion ein. *Schwefelsaures* und *oxalsaures Blei* wurden nicht angegriffen, sehr leicht aber *benzoësaures*[1], *bernsteinsaures* und *Ferrocyan-Blei*. *Ameisensaures Blei* wird durch Schwefelkohlenstoff vollständig unter Bildung von Schwefelblei zersetzt.

Es entwickelte sich gleichzeitig sehr viel Gas und Spuren einer starken Säure und eine heftig riechende Schwefelverbindung wurden erhalten, doch blieben alle Versuche zur Darstellung des Ameisensäure-Anhydrides erfolglos. Letzteres scheint vollständig in gasförmige Produkte zu zerfallen.

Mittheilungen aus dem Laboratorium der Lawrence Scientific School.

Von *W. Gibbs.*

(Silliman u. Dana, American Journal of science [2], 39. 58.)

Ueber die Trennung des Chroms von Eisen, Aluminium, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink und Magnesium. Das Verfahren gründet sich auf die Leichtigkeit mit der Chromoxyd in alkalischer Lösung

1) Ganz gleiche Versuche mit den oben mitgetheilten sind unabhängig von diesen vor längerer Zeit ebenfalls im göttinger Lab. von A. Reinicke ausgeführt worden. R. hat namentlich die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf benzoësaures Silber zur Darstellung des Benzoësäureanhydrides benutzt. H.

durch Chlor, Brom oder Bleisuperoxyd zu Chromsäure oxydirt wird. Hat man mit Brom gearbeitet, so neutralisirt man nach beendigter Zersetzung mit Essigsäure und fällt, bei Abwesenheit von Schwefelsäure, mit essigsaurem Baryt. Der chromsaure Baryt wird direkt gewogen. — Besser ist es die *neutrale* Chromlösung mit überschüssigem essigsauren Natron zu versetzen und in die *heisse* Flüssigkeit Chlor zu leiten. Die frei werdende Säure stumpft man von Zeit zu Zeit mit Soda ab und verjagt das überschüssige Chlor durch Kochen. Bei Abwesenheit von durch Ammoniak fällbaren Basen und von Schwefelsäure kann man die gebildete Chromsäure durch Blei- oder Barytlösung fällen. Bei Anwesenheit von Schwefelsäure fällt man mit essigsaurem Baryt, kocht den Niederschlag mit überschüssiger Soda aus und fällt aus dem Filtrate die Chromsäure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul oder nach der Reduktion derselben als Chromoxyd.

Sollen *Eisen* und *Thonerde* von *Chromoxyd* getrennt werden, so kann man Erstere, nach der völligen Oxydation des Chromoxyds, durch einfaches Aufkochen der Flüssigkeit fällen. Oder man fällt durch Ammoniak Eisen und Thonerde und bestimmt im Filtrat die Chromsäure als Oxyd.

Ist das Chrom mit Ca, Mg, Zn, Ni, Co und Mn gemengt, so fällt man die oxydirte Lösung mit essigsaurem Blei.

Zur Analyse des *Chromeisensteins* dampft man das fein pulverisirte Mineral mit einer concentrirten Lösung von Fluorwasserstoff-Fluorkalium zur Trockne ab und erhitzt den Rückstand zum schwachen Glühen. Das Fluor wird dann durch conc. Schwefelsäure ausgetrieben und der Rückstand in obiger Weise mit essigsaurem Natron und Chlor behandelt. Durch Aufkochen werden Fe_2O_3 und Al_2O_3 gefällt, im Filtrat durch essigsauren Baryt SO_3 und CrO_3 gefällt und in der angedeuteten Weise getrennt.

Die Fällung der Chromsäure durch salpetersaures Quecksilberoxydul muss in der Kälte vorgenommen werden, da sonst leicht ein Theil der Chromsäure reducirt wird. Der Niederschlag darf auch erst nach mehrstündigem Stehen filtrirt werden. Im Allgemeinen zieht der Verf. die Fällung der Chromsäure durch essigsaures Blei oder Baryum vor.

2) *Ueber die Anwendung des essigsauren Natrons zur Trennung*

des Eisenoxyds und der Thonerde von anderen Basen. Nach den sorgfältigen Versuchen C. F. Atkinson's ist diese Methode vorzüglich geeignet zur Trennung des Fe_2O_3 und der Al_2O_3 von MnO, CoO, NiO, ZnO, MgO, CaO und Ur_2O_3. Dabei sind aber gewisse Vorsichtsmassregeln zu berücksichtigen: 1) die Lösung muss soweit verdünnt sein, dass in $^1/_2$ Liter höchstens 1 Grm. Eisenoxyd und Thonerde enthalten ist. 2) Die Menge des zugesetzten essigsauren Natrons muss genügend sein, um alle Basen in essigsaure Salze verwandeln zu können. 3) Das essigsaure Natron muss zu der neutralen Lösung *in der Kälte* zugefügt werden. Man erhitzt dann zum Sieden und hält die Flüssigkeit eine kurze Zeit im Sieden. — Man braucht nicht durch einen erwärmten Trichter zu filtriren, man halte nur während der ganzen Filtration die Flüssigkeit nahezu im Sieden. Um die Bildung von basischen Salzen (namentlich bei Gegenwart von NiO und ZnO) zu vermeiden, setzt man der Flüssigkeit einige Tropfen Essigsäure zu. — Man suche alle Metalle als Chloride in Lösung zu haben. Bei genauen Bestimmungen wird der Eisen- und Thonerdeniederschlag in Salzsäure gelöst und zum zweiten Male gefällt. Man löst ihn dann abermals in Salzsäure und fällt, zur Entfernung des beigemengten Natrons mit Ammoniak. Die doppelte Fällung mit essigsaurem Natron, ist mehr bei der Thonerde als beim Eisenoxyd anzuwenden. Bei der Trennung des Fe_2O_3 von MgO und CaO ist sie ganz überflüssig.

Chromoxyd kann von Eisen und Thonerde nicht durch essigsaures Natron getrennt werden, obgleich Chromoxyd für sich durch dieses Reagenz nicht gefällt wird.

3) *Ueber die Trennung des Mn von Co, Ni und Zn.* Schiel's Verfahren zur Trennung des Mangans von den alkalischen Erden (Fresenius, quant. Analys. 5. Aufl. 462) ist dazu viel geeigneter als die vom Verf. früher vorgeschlagene Trennung mit PbO_2. Zur Scheidung des Mn von Co und Ni ist sie aber nicht geeignet, da beide durch essigsaures Natron und Chlor ebenfalls gefällt werden. Soll das Schiel'sche Verfahren zur Trennung des Mn von Zn, Mg und Ca benutzt werden, so ist zur absoluten Trennung eine doppelte Fällung nothwendig. Bei Gegenwart von MgO und CaO kann man sich mit einer einmaligen Fällung begnügen, nicht

aber bei Anwesenheit von ZnO. Ein Zusatz von wenigen Tropfen Essigsäure ist auch hier anzurathen.

Der Verf. theilt bei dieser Gelegenheit die Zusammensetzung des schwarzen Niederschlages mit, der bei der Abscheidung des Mn nach des Verf.'s Verfahren entsteht, wenn Bleisuperoxyd mit überschüssigem Chlor- oder salpetersaurem Mangan gekocht wird. Nach Abzug von 7,5% wahrscheinlich hygroskopischen Wassers entsprach die Zusammensetzung des Niederschlages der Formel $MnO_2 + 4PbO_2$.

Die Trennung des Mn von Co, Ni und Zn geschieht auf folgende Weise. Die neutralisirte Lösung der Chloride wird mit überschüssigem essigsauren Natron und einigen Tropfen Essigsäure versetzt, zum Kochen erhitzt und in die im Sieden erhaltene Flüssigkeit 1½ Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Alles Zn, Co und Ni wird gefällt, alles Mn bleibt in Lösung und wird in bekannter Weise bestimmt. Den Niederschlag sammelt man auf einem Faltenfilter und wäscht ihn rasch mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser. Es wird dann in Salzsäure gelöst, die Lösung mit KCN versetzt und das Zink durch NaS gefällt (Wöhler).

Hat man kein reines KCN zur Hand, so versetzt man die Lösung des Co-Ni- und Zn-Niederschlages in Salzsäure mit essigsaurem Natron und leitet die Dämpfe der wasserfreien Blausäure hinein. Das Zink fällt sofort mehr oder weniger vollständig als pulveriges Cyanzink. Man setzt dann noch NaS hinzu, so lange ein Niederschlag entsteht. Kobalt und Nickel bleiben als Cyanide in Lösung. Auf diese Weise kann man auch Mn von Co und Ni trennen, da Schwefelammonium fleischrothes MnS fällt. Cyanmangan scheint sich bei dieser Operation nicht zu bilden. Es ist klar, dass man dabei auch auf dem soeben beschriebenen Wege Mn und Zn zusammen von Co und Ni trennen kann.

Die grosse Beständigkeit des in der Siedhitze durch NaS gefällten NiS und CoS veranlasste den Verf. darauf eine namentlich für qualitative Bestimmungen vorzügliche Trennung des Co und Ni von Zn und Mn zu gründen.

Das unter diesen Umständen gefällte MnS und ZnS werden von verdünnter Salzsäure leicht gelöst, während das CoS und NiS selbst von concentrirter Salzsäure kaum angegriffen werden.

4) *Trennung des Co und Ni.* Der Verf. ändert das bekannte Liebig'sche Verfahren zweckmässig in der Weise ab, dass er anstatt Quecksilberoxyd, eine Lösung desselben in Cyanquecksilber anwendet. Fügt man eine solche Lösung zu der heissen Lösung der Nickel- und Kobalt-Doppelcyanide, so fällt sofort alles Nickel als hellgrünes Oxydulhydrat. — Das Quecksilberoxyd löst sich leicht beim Kochen mit einer concentrirten Lösung von Cyanquecksilber, unter Bildung von HgCy + 3HgO (Kühn). Das gefällte NiO wird gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Das Kobalt ergiebt sich aus der Differenz, sobald man vorher das Gemenge von Kobalt und Nickel als schwefelsaure Salze gewogen hat. Der Verf. entscheidet sich nicht, ob das Liebig'sche Verfahren schärfere Resultate giebt als das Stromeyer'sche. Jedenfalls ist das erstere bequemer, leichter und schneller ausführbar.

5) *Ueber die Trennung des Ur von Zn, Co und Ni.* Man verfährt genau wie bei der Trennung des Mn von diesen Metallen (s. oben N. 3), durch Einleiten von HS in die mit $NaOC_4H_3O_3$ versetzte, heisse Lösung.

6) *Ueber die Anwendbarkeit der elektrolytischen Ausscheidung des Cu und Ni in der Analyse.* Anstatt das Cu durch Zn aus seinen Lösungen zu fällen, ergaben sehr übereinstimmende Versuche von E. V. M'Candless, dass der elektrolytische Weg hierzu besonders geeignet ist. Es wurde eine Lösung von Kupfervitriol in eine kleine Platinschale gebracht, welche zugleich die negativen Elektrode einer schwachen aus 1 oder 2 Elementen bestehenden Bunsen'schen Batterie bildete. Ein starker in die Mitte der Kupferlösung tauchender Platindraht bildet den positiven Pol. Die Fällung des Cu ist in 1 bis 3 Stunden beendet, man prüft die Lösung mit HS. Das gefällte Cu wird dann gewaschen, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und direkt in der Platinschale gewogen. Man hat bei dem ganzen Versuche nur die Stärke des Stromes gehörig zu reguliren, damit das Cu sich als ein dichter, glänzender Ueberzug absetzt und trockne das gefällte Cu so schnell als möglich. Sowie sich das Cu schwammförmig ausscheidet, so oxydirt es sich leicht und kann nicht völlig ausgewaschen werden. Die vom Kupfer befreite Lösung kann leicht abgehoben und die darin enthaltenen Metalle können in bekannter Weise bestimmt werden.

Herr M'Candless erhielt auch sehr befriedigende Resultate als er eine Lösung von *Nickelvitriol* in überschüssigem Ammoniak, durch den elektrischen Strom zerlegte. Das Ni wurde vollständig als ein glänzender, zusammenhängender Ueberzug auf dem Platin niedergeschlagen.

Dritte vorläufige Mittheilung über die Einwirkung von Natriumamalgam auf die Homologen des Nitrotoluols.

Von *A. Werigo.*

In meiner letzten Mittheilung[1]) habe ich erwähnt, dass bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitroxylol und Nitrocumol krystallinische Körper entstehen, welche wahrscheinlich Azoxylid und Azocumid seien. Das erste Product ist jetzt analysirt worden und ergab bei einer Verbrennung, obige Vermuthung bestätigende Resultate.

Das *Azoxylid* krystallisirt in ziegelrothen Nadeln löst sich leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei 120° und verdampft bei höherer Temperatur unverändert ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Die Farbe der Dämpfe ist fast dieselbe wie die des Bromdampfes.

Behandelt man das Nitroxylol von vorn herein mit grösseren Mengen von Natriumamalgam, als zur Bildung von Azoxylid nöthig ist, so erhält man farblose, in Alkohol und Aether äusserst leicht lösliche Krystalle, die schon beim Verdunsten dieser Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren und sich an den oberen Theilen der Gefässe in langen Nadeln absetzen. Ich glaube diesen Körper als das Wasserstoffadditionsproduct des Azoxylids betrachten zu dürfen.

Was die Darstellung des Azoxylid's anbetrifft, so sei noch in Kurzem erwähnt, dass das Xylol nach der von Beilstein[2]) angegebenen Methode gereinigt wurde, wobei sich aber zeigte, dass unter Anwendung von rauchender Schwefelsäure die ganze Masse verkohlte, und bei Benutzung eines Gemisches von rauchender mit viel englischer Schwefelsäure nur 50% des angewandten rohen Xylols wieder erhalten werde, ohne dass der Siedepunkt des reineren Productes sich von dem früheren unterschieden hätte. Dasselbe wurde vorsichtig nitrirt und durch fractionirte Destillation

---

1) Diese Zeitschrift 7. Jahrgang, 723.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 133, 36.

von beigemengtem *Dinitroxylol* gereinigt, was, entgegen Beilstein's Beobachtung[1]) recht wohl gelang. Nur dieses öfters destillirte Nitroxylol liess sich bei der Behandlung mit Natriumamalgam ohne Schwierigkeit in Azoxylid überführen, während aus dem nicht destillirten Dinitroxylol enthaltenden, stets nur braune Schmieren erhalten wurden, die erst nach etwa sechs Monate langem Stehen eine sehr geringe Krystallisation von Azoxylid ergaben.

Universitätslaboratorium in Zürich, den 14. April 1865.

Ueber die Condensationsprodukte des Acetons.

Von *Adolf Baeyer.*

Unter Condensation versteht man die Vereinigung mehrerer gleichartiger Moleküle mit oder ohne Austritt eines Theiles ihrer Bestandtheile. Eine solche Vereinigung kann bei organischen Körpern zweierlei Art sein, entweder bleiben die kohlenstoffhaltigen Gruppen durch Zwischenlagerung anderer Elemente getrennt, oder sie verbinden sich zu einer neuen mehr Atome Kohlenstoff enthaltenden Gruppe. Zu der ersteren Reihe von Erscheinungen gehört die Bildung der Polyalkohole und Säuren, zu der letzteren die Condensationen des Terpentinöls und des Acetons. Und diese letzteren bieten daher auch ein sehr werthvolles Mittel zur Synthese kohlenstoffreicherer Verbindungen dar, welches bisher nicht gebührend beachtet worden ist. Im Folgenden werde ich einige Beobachtungen mittheilen, die ich über zwei Condensationsprodukte des Acetons über das Mesityloxyd und das Phoron angestellt habe.

Die Eigenschaften des Mesityloxyds sind von Fittig richtig angegeben. Phosphorchlorid wirkt lebhaft darauf ein und giebt das Chlorid $C_6H_{10}Cl_2$, eine stark nach Terpentinöl riechende, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit, welche sich leicht verharzt. Alkoholische Kalilauge und Aetzkalk entziehen derselben Salzsäure und geben C_6H_9Cl unter Bildung secundärer Produkte. Das Chlorür C_6H_9Cl siedet bei 130° und riecht ebenfalls nach Terpentinöl. Natriumamalgam wirkt sehr heftig auf mit Alkohol gemischtes Mesityloxyd und liefert ein pinakonartiges Produkt nach folgender Gleichung:

$$2C_6H_{10}O + 4H = C_{12}H_{22}O + H_2O$$

Mesityloxyd — Mesitkampher.

Der Mesitkampher ist ein dickflüssiges farbloses Oel, welches stark

---

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 133, 45.

nach Kampher riecht und sich mit Wasser zu einem flüssigen Hydrat verbindet. Beim Erhitzen zerfällt das Hydrat wie das Pinakonhydrat in Wasser und Kampher. Mit Chlorzink erhält man daraus den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{20}$ ein Homologes des Terpentinöls. Also Synthese eines Terpentinöls aus Aceton!

Der von Fittig als Phoron beschriebene Körper ist kein reines Produkt gewesen. Er führt an, dass er bei 208° siedet und sich an der Luft bräunt, reines Phoron siedet dagegen schon bei 196°, ist hellgelbgrün gefärbt, verändert sich nicht an der Luft, und krystallisirt in zolllangen dicken Prismen, welche bei etwa 20° schmelzen. Gegen Phosphorchlorid verhielt sich Phoron ähnlich wie Mesityloxyd und Aceton. Natriumamalgam wirkt auf Phoron langsamer wie auf Mesityloxyd, und liefert ein harzartiges Produkt. Mesityloxyd und Phoron verhalten sich daher ganz ähnlich wie Aceton. Ich bin mit der weiteren Untersuchung dieser Substanzen beschäftigt.

Ueber die Einwirkung des Broms auf einige Nitrile.

Von Dr. *C. Engler.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 133, 137.)

Einwirkung von Brom auf Acetonitril. Nach früheren Mittheilungen des Verf.'s (Ann. d. Ch. u. Ph. 129, 124) bildet Brom mit dem Acetonitril ohne Austritt von Bromwasserstoff das *Acetonitrilbromür* $NC_2H_3Br_2$. Zur Darstellung desselben erhitzt man am vortheilhaftesten ein Gemisch von 6 Th. Acetonitril und 1 Th. Brom in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade. Schon nach einer halben Stunde kann das gebildete Bromür durch Destillation leicht vom überschüssigen Acetonitril getrennt werden. Bei Erwärmen eines Gemisches von 1 Th. Acetonitril und 3 Th. Brom, wie der Verf. früher angab, und auch bei Anwendung gleicher Gewichtstheile ist es sehr schwer, die Verbindung rein zu erhalten, weil sehr leicht eine Zersetzung unter Kohleabscheidung stattfindet. Das Acetonitrilbromür schmilzt und sublimirt bei vorsichtigem Erwärmen bei 65° ohne Zersetzung, es löst sich leicht in Alkohol, Aether und Wasser unter Zersetzung. Es zieht begierig Wasser an unter Abgabe von Bromwasserstoff und Abscheidung eines krystallinischen Körpers, der auch entsteht, wenn man eine Lösung des Bromür's in wenig Alkohol mit Wasser versetzt und einige Zeit stehen lässt. Man erhält ihn auf diese Weise in dünnen Nadeln, die in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff ziemlich löslich sind. Aus der alkoholischen Lösung wird er durch Wasser gefällt

er schmilzt beim Erwärmen und giebt dann Bromwasserstoff und Kohle ab. Seine Analyse ergab die Zusammensetzung $N_2C_6H_7Br_3O_2$:

$$3(NC_2H_3Br_2) + 2H_2O = N_2C_6H_7Br_3O_2 + NH_4Br + 2HBr.$$

Einwirkung von Brom auf Propionitril. Die Einwirkung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur statt und es scheidet sich bei Anwendung eines kleinen Ueberschusses von Brom und gelindem Erwärmen, neben Bromammonium eine an der Luft zerfliessliche Verbindung ab, während die davon abgegossene Mutterlauge mit Wasser eine ölartige Flüssigkeit abscheidet. Der Verf. ist noch mit der Untersuchung dieser Körper beschäftigt.

Einwirkung von Brom auf Benzonitril. Werden 3 Th. Benzonitril mit 2 Th. Brom etwa 2 Tage auf 140°—150° erhitzt, so wird die Mischung in der Röhre fest und im oberen Theile derselben bemerkt man ein schwach gelblich gefärbtes krystallinisches Sublimat, welches der Verf. nach einer Brombestimmung (die aber um 1,64 Proc. von dem berechneten Werthe abweicht) für Benzonitrilbromür $NC_7H_5Br_2$ hält. Es ist an der Luft sehr zerfliesslich und giebt Bromwasserstoff ab. Die zerflossene Masse wird über Schwefelsäure wieder fest unter Bildung langer Krystallnadeln. Die Menge derselben war für die Analyse nicht ausreichend.

Die Mischung des Benzonitrils mit Brom erschien nach dem Erhitzen rothgelb, und es hatte sich eine gelb gefärbte, krystallinische Masse in ihr abgeschieden, deren Analyse, nach dem sie mit kaltem Aether von einer zähen, bei schwachem Erwärmen dünnflüssigen Masse gereinigt war, Zahlen ergab, die für die Formel NC_7H_5Br passen. Der Verf. hält diese Verbindung für *Benzonitrilmonobromür*. Es ist löslich in Alkohol und Aether und krystallisirt daraus in kleinen nadelförmigen Krystallen.

Beim Erhitzen desselben mit Kalk bildete sich neben Ammoniak, Kohlensäure und Benzonitril ein weisses Sublimat, von der Zusammensetzung NC_7H_5, welches alle Eigenschaften des von Cloëz durch Einwirkung von cyansaurem Kali auf Chlorbenzoyl erhaltenen *Kyaphenin's* besass. Auch beim Erhitzen für sich auf 150°—160° zerfällt das Benzonitrilmonobromür in Kyaphenin, Benzonitril und freies Brom und daraus erklärt sich, dass bei Einwirkung von Brom auf Benzonitril sich neben dem Monobromür stets Kyaphenin bildet.

Jod löste sich in den Nitrilen leicht, wirkte aber selbst bei 200° nicht darauf ein. Auch durch Vermittlung von Phosphor war keine Einwirkung des Jod's zu erzielen, und die Bromverbindungen wurden durch Jodkalium nicht zersetzt.

Siedepuncte des Aceton- und Propionitrils. Der Verf. fand für das aus Acetamid dargestellte Product nach gehöriger Reinigung

den Siedepunct 76,5°—77,5° oder corr. 77,1°—77,8°, während das aus methylschwefelsaurem Baryt dargestellte bei 71,5°—73,0° oder corr. bei 72,0°—73,5° siedete. Auch im Verhalten gegen Brom zeigte das letztere Abweichungen von dem aus Acetamid dargestellten, indem es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter bedeutender Erwärmung mit dem Brom in Verbindung trat. Der Verf. hat sich überzeugt, dass diese Abweichungen indess nur von einer Verunreinigung, wie er meint, mit Methylalkohol herrühren, denn nach sehr oft wiederholter Rectification, Behandeln mit Salpetersäure und mit Quecksilberoxyd zur Entfernung von etwa entstandener Ameisensäure erhielt er ein Acetonitril, das denselben Siedepunct wie das aus Acetamid dargestellte besass.

Ebenso wurde für das aus ätherschwefelsaurem Baryt dargestellte Propionitril der Siedepunct zu niedrig gefunden, weil es mit Alkohol verunreinigt war. Der Verf. fand den Siedepunct des vollständig reinen aus Propionamid dargestellten Nitrils zu 96,5°—97,5° oder corr. 97,6°—98,6°. Limpricht fand früher 97°.

Neues Verfahren zur Trennung des Kalks von der Magnesia. Von E. *Sonstadt.* Dasselbe gründet sich auf die ungleiche Löslichkeit der *wolframsauren* Salze dieser Basen. Eine selbst sehr verdünnte Lösung eines Kalksalzes scheidet auf Zusatz von wolframsaurem Natron und darauf folgendem Erwärmen auf 40° - 50°, einen schweren Niederschlag von wolframsauren Kalk aus. Magnesiumsalze geben in diesem Fall nur in concentriten Lösungen Krystalle. Magnesium- und namentlich Ammoniaksalze erhöhen aber etwas die Löslichkeit des wolframsauren Kalkes.

Zur Trennung des Kalkes von der Magnesia versetzte man die hinreichend verdünnte Lösung beider mit sehr wenig überschüssigem Ammoniak. Entsteht dann auf Zusatz von wolframsauren Natron sofort ein weisser, flockiger Niederschlag, so gebe man noch einige Tropfen Ammoniak hinzu und erwärme, lösst sich der Niederschlag auch dann noch nicht, so rührt es von einer fremden Base wie Mangan u. s. w. her. Da der Niederschlag von wolframsauren Kalk in verdünnten Lösungen nur langsam entsteht, so erwärme man die Flüssigkeit einige Stunden lang, ohne sie zum Kochen kommen zu lassen. Der Niederschlag wird mit reinem Wasser völlig ausgewaschen und dann mit ammoniakhaltigem. Nach dem Trocknen löst man ihn möglichst vom Filter los und äschert das Filter für sich ein. Der geglühte und gewogene Niederschlag wird dann mit Ammoniak übergossen, die Flüssigkeit nach einiger Zeit abgegossen und durch Versetzen mit einer Säure auf einen Gehalt an Wolframsäure geprüft. Erhält man einen weissen Niederschlag, so lässt man den Niederschlag mehrere Stunden mit Ammoniak stehen, wäscht ihn im Tiegel durch Decantation aus, glüht und wägt. Der geglühte Niederschlag muss völlig weiss sein. Da der gefällte wolframsaure Kalk sehr hartnäckig dem Glase anhaftet, muss das Becherglas, in dem die Fällung vorgenommen werden soll, erst vollkommen getrocknet und erwärmt werden. Man reibt dasselbe dann mit Leder und einigen Tropfen Oel ab.

Das Filtrat vom Kalkniederschlage kocht man mit Salzsäure, bis die gefällte Wolframsäure gelb geworden ist und bestimmt nach dem Filtriren die Magnesia in bekannter Weise. Die Fällung der Magnesia durch phosphorsaures Natron bei Gegenwart von Wolframsäure vorzunehmen, ist nicht rathsam, da der Niederschlag dann stets wolframsäurehaltig ausfällt.
(Chem. News. 274, 98).

Ueber die Unbrauchbarkeit des Bleihyperoxyd's zu quantitativen Bestimmungen. Von *J. Löwenthal.* Bei seinen Versuchen über die Bestimmung der salpetrigen Säure nach Péligot's Methode mittelst Bleihyperoxyd fand Feldhaus (Zeitschr. f. anal. Ch. I, 426), dass sich stets mehr Hyperoxyd auflöst als der Gleichung

$$NO_3+NO_5+2PbO_2=2(PbONO_5)$$

entspricht. Die Resultate fielen in Folge dessen zu hoch aus.

Die Ursache dieses Verhaltens liegt darin, dass das Bleihyperoxyd, nach den verschiedensten Vorschriften dargestellt, stets die Eigenschaft besitzt mit der geringsten Spur irgend einer Säure fortwährend Gasbläschen zu entwickeln und nach einiger Zeit erhebliche Quantitäten von Blei in Lösung zu geben. Selbst sehr wenig Essigsäure bewirkt diese Zersetzung des Bleihyperoxyds. Der Verf. hat das sich entwickelnde Gas nicht untersucht, hält es aber für unzweifelhaft, dass dasselbe Sauerstoff ist.

Lang (Journ. f. pr. Ch. 86, 303) bemerkte bei der Bestimmung der salpetrigen Säure mit Bleihyperoxyd und Essigsäure das Auftreten eines geringen Geruchs von Untersalpetersäure, erhielt aber befriedigende Resultate und erklärt die Methode für brauchbar. Es wäre ein merkwürdiger Zufall, wenn der durch Entweichen von etwas Stickoxyd entstandene Verlust durch die freiwillige Zersetzung des Bleihyperoxyd's sich so genau ergänzte. (Zeitschrf. f. annal. Ch. III, 176)

Ueber die Zersetzung der Bernsteinsäure und Brenzweinsäure im Sonnenlicht. Von *W. Seekamp.* Nach einer früheren Mittheilung des Verf.'s (Ann. d. Chem. u. Ph. 122, 113) zerfällt die Oxalsäure bei Gegenwart von Uranoxydsalzen im Sonnenlicht in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Ameisensäure. Die Bernsteinsäure und Brenzweinsäure werden unter denselben Verhältnissen auf gleiche Weise zersetzt. Eine dem Sonnenlicht ausgesetzte 5procentige Bernsteinsäurelösung, der ein Procent eines Uranoxydsalzes zugesetzt war, färbte sich bald grün und unter Entwicklung von Kohlensäure schied sich nach und nach bernsteinsaures Uranoxyd ab. Als die Flüssigkeit farblos geworden war, wurde filtrirt und das Filtrat der Destillation unterworfen. Das Destillat enthielt Propionsäure, die daraus abgeschieden und durch ihre Eigenschaften wie durch die Analyse des Silbersalzes erkannt wurde.

Als mit einer Lösung von Brenzweisäure, die nach Kekulé's Angaben aus Citraconsäure mit Natriumamalgam dargestellt war, in derselben Weise verfahren wurde, entstand Buttersäure.

Es spalten sich demnach bei dieser Reaction die zweibasischen Säuren in Kohlensäure und die um ein Atom Kohlenstoff ärmere Säure der Fettsäurereihe, entsprechend der Gleichung $\mathrm{C}nH_{2n-2}\Theta_4=\mathrm{C}\Theta_2+\mathrm{C}_{n}H_{2n}\Theta_2$.
(Ann. d. Ch. u. Ph. 133, 253.)

Ueber die Absorption verschiedener Gase durch Holzkohle. Von *J. Hunter.* Die Versuche schliessen sich früheren Beobachtungen des Verf.'s (Jahresber. f. 1863, 90) an. Auch diesmal wurden die gut getrockneten Gase über Quecksilber aufgefangen und die angewandte Kohle bei Luftabschluss geglüht und noch rothglühend in Quecksilber getaucht. Die Ablesungen geschahen nach 24 Stunden. Das grösste Absorptionsvermögen zeigte die Cocosnusskohle. Diese Kohle ist sehr dicht und bröckelig, und auf dem Bruche halbmetallglänzend. Die Poren dieser Kohle sind fast unsichtbar und sie absorbirt beim Erkalten kaum einiges Quecksilber. Die verschiedenen Versuche stimmen unter sich, namentlich bei bedeutenden Absorptionen gut überein. Beim Sauerstoff und Phosphorwasserstoff finden sich jedoch erhebliche Differenzen, beim Sauerstoff wahrscheinlich in Folge einer geringen Kohlensäurebildung. 1 Vol. Kohle verschluckt Gas v. 0° u. 760mm D.

	Cocosnusskohle		Campescheholz		vegetabilisches Elfenbein	
	Versuche	Mittel	Versuche	Mittel	Versuche	Mittel
Ammoniak	171,3—172,1	171,7	—	—	128,2—132,7	130,1
Cyan	107,4—107,6	107,5	—	—	—	—
Stickoxyd	86,3	86,3	—	—	—	—
Chlormethyl	76,4	76,4	—	—	—	—
Methyläther	74,6—77,1	76,2	39,1—40,5	39,8	64,7	64,7
Elayl	67,3—79,3	74,7	—	—	—	—
Stickoxydul	67,5—73,1	70,5	—	—	—	—
Phosphorwasserstoff	57,0—91,8	69,1	27,5	27,5	—	—
Kohlensäure	62,2—72,5	67,7	—	—	—	—
Kohlenoxyd	20,2—21,9	—	—	—	—	—
Sauerstoff	18,6—21,4	17,9	10,07	10,07	—	—

(Philos. Mag. [4]. Vol. 29, 116. Febr. 1865.)

Zur Genesis der Seide. Von Prof. *Bolley.* Bei der Untersuchung der Seide und des thierischen Schleim's (Inauguraldissert. Zürich 1863) erhielt Cramer aus der Seidenfaser nach dem Ausziehen des Seidenleimes u. der Seidengallerte, durch längeres Kochen mit Wasser 66 Proc. Fibroïn, welches beim Behandeln mit conc. Essigsäure noch 6 Proc. verlor. Da hierdurch die Zusammensetzung des Rückstandes nicht geändert wurde, so musste angenommen werden, dass die Essigsäure etwas Fibroïn zu lösen vermag. Aus ihren Analysen berechnen Städeler und Cramer für das Fibroïn die Formel $C_{15}H_{23}N_5O_6$, für die Seidengallerte die Formel $C_{15}H_{25}N_5O_8$. Danach kann die Seidengallerte sich aus dem Fibroïn durch Oxydation und Aufnahme von Wasser nach der Gleichung

$$C_{15}H_{23}N_5O_6 + H_2O + O = C_{15}H_{25}N_5O_8$$

bilden und in der That beobachtete Cramer, dass das mit Wasser und Essigsäure vollständig ausgezogene Fibroïn, nach längerer Berührung mit der Luft wieder an kochendes Wasser etwas abzugeben vermöge.

Um diese physiologisch interessante Frage näher zu studiren, untersuchte der Verf. die den Seidensaft enthaltenden Schläuche, welche den Seidenwürmern kurz vor der Verpuppung ausgerissen waren. Der harte, elastische, weissliche, transparente Inhalt derselben verlor bei 12 stündigem Kochen mit starker Essigsäure 8,14 Pro.; bei 20 stündigem Kochen mit Wasser nur 1,71 Proc. und der Rückstand besass die Zusammenset-

zung des Fibroïns. Der Verf. zieht hieraus den Schluss, dass die Seidenraupe in diesen Schläuchen nur Fibroïn im weichen Zustande habe und dass dieses beim Einspinnen aus den beiden Höhlen unter dem Munde des Thieres in zwei sehr feinen Fäden ausquille und durch Lufteinfluss oberflächlich in Seidengallerte übergehe. Farbstoff ist weder in dem frischen Inhalt des Organes noch in den Abkochungen zu erkennen.

(Journ. f. pr. Ch. 93, 347.)

Ueber das Zerfallen des Kohlenoxyds, der schwefligen Säure und Salzsäure und Zerlegung des Ammoniaks. Von H. Ste. Claire Deville. Mit dem früher beschriebenen Apparate (Comptes rendus, 59, Sitzung vom 28. Nov. 1864) hat der Verf. das Zerfallen einiger Gase untersucht. *Schweflige Säure* wird bei 1200° zum Theil in Schwefel und Schwefelsäure zerlegt. Eine ähnliche Zersetzung findet durch den Induktionsfunken statt[1]. *Salzsäure* zeigt eine grosse Beständigkeit. Bei 1500° zerfällt nur ein sehr geringer Theil derselben in Cl und H. *Kohlenoxyd* wird, wie der Verf. bereits früher mittheilte, in Kohle und Kohlensäure zerlegt. Daher erklärt es sich, dass in Kohlenoxydgas ausgeglühter Kienruss, beim Glühen im Kohlenoxydstrome an Gewicht zunimmt und gleichzeitig Kohlensäure gebildet wird. Durch den elektrischen Funken wird Kohlenoxyd nur langsam zerlegt. Nach dreitägigem Durchleiten des Funkens waren nur 22% des Kohlenoxydes zerlegt. Bringt man aber gleichzeitig etwas conc. Kalilauge in das Eudiometer, so ist nach 5 bis 6 Tagen alles Gas verschwunden, indem gleichzeitig eine ansehnliche Menge Russ abgesetzt wurde.

Wenn man *Ammoniak* durch den elektrischen Funken zerlegt, so ist selbst wenn die Verdoppelung des ursprünglichen Volumens eingetreten ist, die Zersetzung keine vollständige. Bringt man nämlich zu dem erhaltenen Gemenge von N und H einige Blasen ClH, so bildet sich sofort eine kleine Salmiakwolke. Lässt man umgekehrt den elektrischen Funken durch ein Gemisch von 3 Vol. H, 1 Vol. N und nicht ganz 2 Vol. HCl schlagen, so verschwindet nach einigen Stunden das Gas unter Bildung von Salmiak. Dieselbe Vereinigung kann vermittelst des vom Verf. benutzten Apparates bei hoher Temperatur bewirkt werden.

(Comptes rendus 60, 317).

Ueber Santonin. Von Dr. O. Schmidt. Nach Kosmann (Journ. de Pharm. et de chim. 38, 81) ist das Santonin ein Glukosid und soll durch verdünnte Schwefelsäure in Traubenzucker und einen harzigen Körper gespalten werden. Der Verf. hat dieses nicht bestätigt gefunden. Selbst nach sehr langem Kochen von Santonin mit verdünnter Schwefelsäure, welche $^1/_5$ ihres Gewichtes an Vitriolöl enthielt, konnte durch Fehling'sche Lösung kein Zucker in der Flüssigkeit nachgewiesen werden. Wird das Santonin längere Zeit mit der verdünnten Schwefelsäure gekocht, ohne Ersatz des verdampfenden Wasser, so bewirkt die immer concentrirter werdende Schwefelsäure eine Bräunung und theilweise Schmelzung des Santonins wodurch allerdings eine harzartig aussehende Masse gewonnen wird.

---

1) Dem Verf. scheinen die umfassenden Untersuchungen von Buff und Hofmann (Ann. Chem. Pharm. 113, 129) über die Zerlegung gasförmiger Verbindungen durch elektrisches Glühen vollständig unbekannt geblieben zu sein. Deville beschreibt eine Menge Versuche die nur eine genaue Wiederholung der Beobachtungen von B. und H. sind. B.

Wird dieselbe durch Auskochen mit Wasser von aller anhängender Schwefelsäure befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt, so krystallisirt reines unverändertes Santonin heraus; in der Mutterlauge konnte kein anderer Körper aufgefunden werden.

Den Schmelzpunkt des reinen Santonins fand der Verf. übereinstimmend mit Trommsdorff zu 169°—170°.

Die Wirkung der Schwefelsäure beruht daher offenbar nur in einer Wasserentziehung, wobei die harzartige Masse beim Auskochen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol das entzogene Wasser wieder aufnimmt und in Santonin übergeht. Auch der Umstand, dass kleine Mengen von Santonin sich unzersetzt sublimiren lassen, spricht gegen die Glukosidnatur desselben[1]).

Nach Heldt (Annalen Chemie und Pharm. 63, 32) soll Chlorsantonin sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Salzsäureentwicklung zersetzen. Nach dem Verf. fängt das Chlorsantonin, ohne zu schmelzen, bei 190° sich zu zersetzen an. (Neues Jahrbuch für Pharmacie 23, 26).

Ueber Salicin. Von *Demselben.* Nach Phipson (Jahresb. für 1862, 483) soll Salicin in *alkoholischer* Lösung mit einigen organischen Säuren, z. B. Benzoesäure Verbindungen eingehen. Dem Verf. ist es aber trotz mehrfach abgeänderter Versuche nie gelungen, auf diese Weise Populin zu erzeugen. Wurde Salicin mit Benzoesäure und Wasser in zugeschmolzenen Röhren erhitzt, so fand Zersetzung statt, es entstand ein gelblicher, sich harzartig ausscheidender Körper (Saliretin?) und die Lösung färbte Eisenchlorid blau (Saligenin?).

Den Schmelzpunkt des Salicins fand der Verf. in 12 Proben zu 198° übereinstimmend mit seinen früheren Versuchen. (Gmelin, Handbuch VII, 860).

Ueber die Einwirkung von Brom auf Salicin hofft der Verf. bald Einiges mittheilen zu können. (Neues Jahrbuch für Pharmacie 23, 26).

Ueber die Nachweisung von Spuren von Chrom im Eisen und Eisenerzen. Von *A. Terreil.* Die Nachweisung kleiner Mengen von Chrom in den verschiedenen Eisensorten und Eisenerzen, welche nach den gewöhnlichen Methoden sehr schwierig ist, weil die grosse Menge Eisen das Chrom so energisch zurückhält, dass selbst die Behandlung mit Salpeter und Kali kein genügendes Resultat giebt, gelingt leicht nach der folgenden Methode:

Man behandelt das Metall oder Mineral auf die gewöhnliche Weise, um die Kieselsäure zu entfernen und eine Lösung sämmtlicher Metalle zu erhalten, in der das Eisen als Oxyd sich befindet, dann fällt man die Lösung mit überschüssiger sehr concentrirter Kalilauge, erhitzt auf 80°—90° und fügt tropfenweise eine sehr verdünnte Lösung von übermangansaurem Kali hinzu, so lange sich dieses noch entfärbt. Die Reaction ist beendigt, sobald die Flüssigkeit von mangansaurem Kali schwach grün gefärbt ist. Man filtrirt und sättigt das Filtrat mit Essigsäure, wodurch die kleine Quantität von mangansaurem Kali sofort reducirt wird und prüft die Lösung, welche oft deutlich gelb gefärbt ist, mit essigsaurem Blei.

Diese Methode ist ebenfalls anwendbar um Spuren von Wolfram, Vanadin oder Molybdän im Eisen oder den Eisenerzen zu erkennen.

(Bull. de la soc. chim. 1865, 30.)

---

1) Dasselbe hat Kraut schon früher ausgesprochen in der Fortsetzung von Gmelin's Chemie VII, 2. Abth. 1178. B.

Ueber die Einwirkung des Broms auf Isopropylalkohol und Isopropyljodid.

Von C. Friedel.

(Comptes rendus 60, 846.)

Der Verf. hat die Versuche Linnemann's (diese Zeitschrift 1865, 94), mit *reinem* Isopropylalkohol aus *Aceton* wiederholt. Er reinigte den rohen Alkohol durch Ueberführung in die Jodverbindung, zerlegte diese mit essigsaurem Kali und zersetzte den gebildeten Aether durch Kali. Der erhaltene *reine* Aceton-Alkohol wurde dann einige Mal über Natrium rektificirt.

Das Brom wirkt auf den abgekühlten Aceton-Alkohol sehr ruhig ein. Es entwickelt sich etwas HBr. Sobald die Flüssigkeit durch das überschüssige Brom stark gefärbt bleibt, erhitzt man sie gelinde. Sie theilt sich dann in zwei Schichten, von denen die obere eine wässrige Lösung von HBr ist und etwas unzersetzten Aceton-Alkohol enthält. Die untere Schicht wird durch CaCl entwässert und destillirt. Erst geht bei 60°—63° *Isopropylbromid* über und dann eine bei stärkerer Hitze sich schwärzende Flüssigkeit. Bei 20 Mill. Druck siedet jedoch letztere bei 130°—150° und ist der Analyse nach ein Gemenge von *dreifach* und *vierfach gebromtem Aceton*. — *Bromoform* konnte nicht nachgewiesen werden. Wahrscheinlich enthielt der von Linnemann benutzte Aceton-Alkohol noch Wasser und Aceton. —

Das Brom oxydirt daher offenbar zunächst den Aceton-Alkohol zu Aceton, welcher dann Substitutionsprodukte liefert, während die gebildete HBr mit einem anderen Antheile des Alkohols Isopropylbromid liefert. Das Verhalten des Aceton-Alkohols ist also in diesem Falle genau dasselbe, wie das der normalen Alkohole und unterscheidet wesentlich diesen Körper von den Kohlenwasserstoff-Hydraten.

$$6C_3H_8O + 8Br = C_3H_3Br_3O + 5C_3H_7Br + 5H_2O.$$

Das Brom wirkt mit grösster Heftigkeit auf *Isopropyljodid* ein. Es scheidet sich Jod aus und das gehörig gewaschene und getrocknete Produkt kann durch zwei Destillationen leicht in *Isopropylbromid* und eine geringe Menge einer anderen bei 130°—150° siedende Flüssigkeit $C_3H_6Br_2$ (gebromtes Propylbromid?) gespalten werden. — Auch *Jodäthyl* wird ebenso heftig von Brom angegriffen und in *Bromäthyl* verwandelt.

Aus diesen Versuchen folgt, dass der Aceton-Alkohol in der

Mitte steht zwischen den normalen Alkoholen und den von Würtz entdeckten Kohlenwasserstoffhydraten 1).

Ueber das Verhalten des Siliciumcalcium's und Siliciummagnesium's zu Stickgas und über die Oxydationsstufen des Siliciums.

Von *A. Geuther.*

(Nachrichten d. Kgl. Gesellschaft d. Wissenschaften z. Göttingen 1865, 143.)

Silicium vereinigt sich erst bei seinem Schmelzpunkt und nur an der Oberfläche mit Stickstoff, gleichzeitig verflüchtigt sich ein Theil dieser Verbindung im Gasstrom und bildet einen rothbläulichen Beschlag.

Siliciumcalcium der Einwirkung von N bei Hellrothgluth ausgesetzt, wird nur oberflächlich schwarz, wie dann sein Verhalten zu concentrirter Salzsäure zeigte, welche gelbes Siliciumoxyd damit bildete. Die schwarze Farbe der Oberfläche rührte von frei gewordenem Silicium her, das Calcium musste sich mit dem Stickstoff vereinigt haben. Diese schwarze Masse entwickelte mit Kalihydrat geschmolzen Ammoniak.

Siliciummagnesium, der Einwirkung des Stickgases ausgesetzt, gab Stickstoffmagnesium und das Silicium wurde als solches abgeschieden.

Zur Darstellung grösserer Mengen Siliciummagnesium wurden Magnesium und Silicium unter einer Decke von Kochsalz bei verschiedenen Wärmegraden ohne Erfolg zusammengeschmolzen. Die Darstellung gelingt erst, wenn man auf den Boden eines kleinen hessischen Tiegels etwas zerriebenes geschmolzenes Kochsalz bringt, darauf etwa die Hälfte eines innigen Gemisches aus 7 Grm. Kieselfluornatrium und 2½ Grm. geschmolzenen Kochsalzes schüttet, und darauf 2½ Grm. Magnesium in grösseren Stücken legt und nun das übrige Gemisch zufügt. Dasselbe häuft man um das Magnesium herum so auf, dass letzteres ganz davon bedeckt wird und füllt den dadurch an der Tiegelwand entstehenden Zwischenraum mit Kochsalzpulver aus, mit dem man ebenfalls das Ganze noch in geringer Lage bedeckt. Nachdem der so bis zur Hälfte etwa gefüllte Tiegel in einen vorher mit glühenden Kohlen versehenen Windofen gebracht ist, giebt man schnell starkes Feuer. Wenn das Reactionsgeräusch vorüber ist, lässt man den Tiegel noch 5—

1) Vergl. die Bemerkung Kekulé's. Diese Zeitschrift 1865, B. 176.

8 Minuten im Ofen, und rührt schliesslich, nach seiner Herausnahme, mit einem thönernen Pfeifenstiel kurze Zeit und vorsichtig um, und lässt ihn bedeckt erkalten. Nicht selten ereignet es sich hierbei, dass von der Magnesiumkugel aus sich über die Kochsalzdecke eine traubenförmige Masse erhebt, die aus 3 Schichten besteht, einer dicken äusseren weissen von Magnesia, einer geringeren mittleren gelben von Stickstoffmagnesium und einer geringsten inneren dunkelen von Silicium. Das Auftreten des Stickstoffmagnesiums als Verbrennungsprodukt des Metalls bei beschränktem Luftzutritt ist gewiss erwähnenswerth. Im Tiegel findet man gewöhnlich einen einzigen Regulus mit Siliciummagnesium beladen. Derselbe wird mit einer verdünnten Salmiaklösung behandelt. Die von der äusseren Schicht herstammenden Krystalle werden als weniger rein besonders gesammelt. Da der Salmiak sowohl als das bei der Auflösung entstehende Ammoniak auf die Verbindung ebenfalls langsam verändernd einwirken, so müssen die abgelösten Krystalle von Zeit zu Zeit aus der Flüssigkeit entfernt werden. Nach wiederholtem Abwaschen mit reinem Wasser werden sie in gelinder Wärme getrocknet. Ihr Ueberzug von Kieselsäure kann durch wiederholtes Reiben mit dem Finger auf einem glatten Papier und Abschlämmen des weissen Pulvers entfernt werden. Die Ausbeute beträgt im günstigen Fall 10 Proc. vom angewandten Magnesium.

Es sind bleigraue, wahrscheinlich reguläre Octaëder, sie sind schwerer als HO und entwickeln darin langsam, vorzüglich anfangs und in der Wärme Wasserstoffgas und werden in Salmiaklösung in weisse Kieselsäure verwandelt. Von verdünnter Salzsäure werden sie schon in der Kälte leicht, unter Entwicklung von Wasserstoff und Siliciumwasserstoff, in ein weisses Siliciumoxyd verwandelt. Ihre Zusammensetzung entspricht nach 4 übereinstimmenden Analysen der Formel: Mg^5Si^2 [1]).

Wöhler gab die Formel: Mg^2Si, indess kann, da von ihm, „so lange mit Salmiaklösung behandelt worden war, als der Rückstand noch Wasserstoff entwickelte“ und da eine Reinigung derselben von dem Kieselsäureüberzug nicht vorgenommen worden war, die damals untersuchte Menge nicht vollkommen rein gewesen sein. Der geringere Magnesium- und erhöhte Siliciumgehalt, den die Analyse ergeben hat, spricht ganz dafür.

Die Entstehung eines *weissen Siliciumoxyds* aus *Silicium-Magnesium* durch Salzsäure neben Wasserstoff und Siliciumwasserstoff ist von Wöhler beobachtet worden. Ich habe dieses Siliciumoxyd einer näheren Untersuchung unterworfen. Es wurde in einer Wasserstoffgasatmosphäre, mit Vermeidung von Erwärmung dargestellt.

So erhalten hat es die octaëdrische Gestalt des Siliciummag-

1) Si = 21.

nesiums und ist durchsichtig und besitzt alle von Wöhler für weisses Siliciumoxyd angegebenen Eigenschaften. Es zieht stark HO an und ist bei 130° unveränderlich.

Nach Herrn Dr. Alsberg enthält es 48,3 Proc. Silicium und 1,9 bis 1,8 Proc. Wasserstoff.

Die reinste Menge ergab:

	$2SiO^2HO$ verlangt
Si = 50,5 %	50,6
H = 1,5 %	1,2
und entwickelt aus HO, H = 2,4 %	2,4 (um Kieselsäure zu bilden).

Die früheren Analysen weisen auf das Hydrat eines *Siliciumbioxyds* und lassen zweifelhaft ob die Formel: $3SiO^2$, $2HO$ oder $4SiO^2$, $3HO$ sey, die letzte beseitigt diesen Zweifel.

Es fragt sich, in welchem Zusammenhange dies Oxyd mit dem von Wöhler aus dem Chlorür und dem aus dem s. g. Silicon erhaltenen steht, welche Wöhler geneigt ist für gleich zu halten.

Dass von einer Gleichheit unseres Oxyds mit dem von Wöhler aus dem Silicon erhaltenen, und Leukon genannten Oxyd keine Rede sein kann, erhellt aus dem verschiedenen Silicium- und Wasserstoffgehalt der beiden, trotz des analogen Verhaltens. In letzterem allein liegt aber kein genügender Beweis ihrer Identität. Trotz des bedeutend abweichenden Wasserstoff's (1 Proc.) ist aber dem Verf. nicht zweifelhaft, dass *die beiden Oxyde das aus Siliciumchlorür und das Verf. Oxyd gleich sind, da sie gleichen Si-Gehalt trotz ungleicher Darstellung enthalten und dass das aus dem Silicon entstehende Oxyd, das Leukon, mit dem aus dem Chlorür gebildeten nicht identisch ist.* Den Unterschied im Wasserstoff betreffend, so glaubt der Verf. denselben auf die hygroscopische Natur der Verbindung rechnen zu müssen. Aus den Mittheilungen Wöhlers geht nicht genau hervor, ob die zur Wasserstoffbestimmung verwandte Menge auch bei 150° getrocknet wurde, wie die zur Siliciumbestimmung verwandte, und selbst wenn das geschehen wäre, so bleibt es doch ganz zweifelhaft, ob diese Menge, ohne erst wieder mit feuchter Luft zusammen zu kommen in das Verbrennungsrohr gebracht worden ist. Die grosse Uebereinstimmung im gefundenen Wasserstoff zeigt nur, dass alle Bestimmungen unter gleichen Umständen vorgenommen wurden. Die von Wöhler früher für das betreffende Oxyd aufgestellte Formel $Si^2O^3,2HO$ unterscheidet sich von der des Verf. Si^2O^4HO nur durch 1 Mgt. Wasserstoff, was in Bezug auf den Siliciumgehalt nur einen geringen Unterschied zu Gunsten des Verf. Formel bedingt. Auch Wöhlers Haloidverbindungen geben für diese Formel bessere Uebereinstimmung.

Aus der fast unveränderlichen Zusammensetzung 2) daraus, dass die Verbindung bis auf 300^0 *ohne* Gewichtsveränderung erhitzt werden kann, und 3) aus der ganz entsprechenden Zusammensetzung der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen (ein Siliciumtrijodid ist noch gar nicht bekannt) geht hervor, dass das Oxyd kein Gemenge ist.

Das Leukon Wöhler's ist wie Th. Scheerer schon sagt *Siliciummonoxydhydrat:* SiO, HO.

Es fragt sich nun noch endlich, als was ist das *Silicon* anzusehen, lässt sich für dieses siliciumreichste Oxyd nicht auch eine einfache Formel finden? der Verf. denkt, es habe dies ebenfalls keine Schwierigkeit. Vom Silicon liegen ziemlich abweichende Analysen vor. Die Veränderungen des Silicon's müssen seinen Siliciumgehalt vermindern und seinen Wasserstoffgehalt erhöhen, so werden die Analysen, welche den *höchsten* Siliciumgehalt ergeben haben, seine Zusammensetzung am genauesten wiedergeben. Leider fehlen gerade von *diesen* Wasserstoffbestimmungen. Das letztere, zumal die Substanz ein Trocknen in der Wärme nicht zu vertragen scheint, etwas höher ausgefallen sein werden, ist anzunehmen. Daher dem *Silicon* vielleicht die einfache Formel: Si^2O, HO beigelegt werden muss, welche 71,2 Proc. Silicium und 1,7 Proc. Wasserstoff verlangt. Bei ihrem Uebergang in Kieselsäure müssen 8,5 Proc. Wasserstoff entwickelt werden. Gefunden wurden: 70,75 Proc. Silicium, 2,4 Proc. Wasserstoff und beim Uebergang in Kieselsäure 8,7 und 8,9 Proc. entwickeltes Wasserstoffgas. (Sein Chlorür könnte das bei 90^0 siedende sein) Daher:

Si^2O;	SiO;	SiO^2;	SiO^3;
Silicon.	Leukon.	aus Siliciummagnesium.	Kieselsäure

diese Reihe lässt die Frage über die Zusammensetzung der Kieselsäure oder richtiger die über das Mischungsgewicht des Siliciums nicht mehr zweifelhaft. Bei der Annahme von Si = 14 würde diese Oxydationsreihe: Si^3O; Si^3O^2; Si^3O^4; SiO^2 sein. Aus der Analyse des Siliciummagnesiums ergiebt sich, dass nur $^2/_3$ vom Siliciumgehalt zur Bildung von Siliciumoxyd Veranlassung geben und $^1/_3$ als Siliciumwasserstoff sich verflüchtigt. Da nun die Zusammensetzung der Verbindung Mg^5Si^2 und diejenige des Oxyds Si^2O^4,HO ist, so entsteht die Frage, warum denn überhaupt nicht der ganze Siliciumgehalt zu Oxyd, unter Entwicklung bloss von Wasserstoffgas, wird. Es scheint dies nur durch folgende 2 Voraussetzungen einfach erklärlich, nämlich 1) dass der Siliciumwasserstoff die Zusammensetzung H^6Si^2 habe, und 2) dass sich Siliciummagnesium wie eine Verbindung von Mg^3Si und Mg^3Si^2 verhält ($3Mg^5Si^2 = 4Mg^3Si + Mg^3Si^2$). Die Verbindung Mg^3Si würde durch Umsetzung das Oxyd und den Wasserstoff, die Verbindung Mg^3Si^2 den Siliciumwasserstoff liefern. Jena, den 24. Febr. 1865.

Ueber die Einwirkung des cyansauren Kali's auf Chloressigäther.

Von *A. Saytzeff.*

Compt. rend. 60, 671.

Erhitzt man gleiche Gewichtstheile cyansaures Kali und Monochloressigäther, der mit dem 9—10fachen Volumen 90 Proc. Alkohols vermischt ist, 24 Stunden lang zum Kochen, so scheidet sich reichlich KCl ab. Man giesst die alkoholische Flüssigkeit ab, zieht den Rückstand noch einige Male mit Alkohol aus und verdunstet die alkoholischen Auszüge auf $^1/_{10}$ ihres Volumens. Der Rückstand wird mit Aether übergossen, wodurch eine halbkrystallinische Schicht abgeschieden wird. Die ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten *allophansauren Aether* gebildet nach der Gleichung:

$$2(\text{C}\Theta\text{KN}) + \text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 2\text{H}_2\Theta = \text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\Theta_3 + 2\text{KH}\Theta.$$

Die durch Aether abgeschiedene Schicht wird in wenig Wasser gegossen, und dadurch noch etwas Allophansäure-Aether gefällt. Man versetzt die wässrige Lösung mit Schwefelsäure und kühlt ab, da dann eine Säure auskrystallisirt, die man zur Reinigung in ihr Bleisalz verwandelt und aus diesem Salz durch Schwefelwasserstoff abscheidet. Ihre Zusammensetzung ist $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\Theta_5$, sie entsteht nach der Gleichung:

$$\text{C}_4\text{H}_7\text{ClK}\Theta_2 + 2(\text{C}\Theta\text{KN}) + \text{H}_2\Theta = \text{C}_6\text{H}_9\text{KN}_2\Theta_5 + \text{KCl}.$$

Die freie Säure krystallisirt in kleinen, rhombischen Tafeln. Sie ist in der Kälte sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und Aether, leichter in der Hitze. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, liefert sie eine unkrystallisirbare Säure, deren Salze ebenfalls nicht krystallisirten. Mit conc. Schwefelsäure erwärmt, entwickelt sie $\text{C}\Theta$. Von Salpetersäure und salpetriger Säure wird sie nicht angegriffen. Für sich im Rohr erhitzt, entwickelt sie Cyansäure.

Mit Kali gekocht zerfällt die Säure in *Glycolsäure*, Alkohol, $\text{C}\Theta_2$ und NH_3. Demnach könnte man sie als eine *Allophansäure* betrachten, in welcher 1H durch die einwerthige Gruppe $\text{C}_2\text{H}_2\Theta$, $\text{C}_2\text{H}_5\Theta$ = *Oxyäthylglycolyl* vertreten ist und der Verf. giebt ihr daher den Namen *Oxyäthylglycolyl-Allophansäure*.

Oxyäthylglycolylsaures Blei $\text{C}_6\text{H}_9\text{PbN}_2\Theta_5$. Prachtvolle Nadeln, wenig in kaltem Wasser und Alkohol löslich, leichter beim Erwärmen. Das analysirte Salz war bei 100° getrocknet.

Das *Barytsalz* $\text{C}_6\text{H}_9\text{BaN}_2\Theta_5$ bildet rhombische Tafeln, deren spitze Winkel abgestumpft sind. Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Die Lösung des *Silbersalzes* zersetzte sich beim Eindampfen

im Wasserbade. Im Vacuum verdunstet hinterblieb ein braunes, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver.

Das *Kalium-* und *Ammoniumsalz* sind in Wasser sehr leicht löslich. Ueber Schwefelsäure verdunstet, krystallisirten sie gut.

Ueber die Verbindungen des Selen's mit Phosphor.

Von Dr. *Ottm. Hahn.*

(Journ. f. pr. Ch. 98, 430.)

Selen und Phosphor vereinigen sich niemals unter 100° mit einander. Erhitzt man sie über diese Temperatur, so erfolgt ihre Verbindung unter lebhafter Feuererscheinung, doch ohne Gefahr.

Halbselenphosphor P_2Se entsteht, wenn man 1 Aeq. Selen und 2 Aeq. Phosphor in einem sauerstofffreien Gase bei erhöhter Temperatur auf einander wirken lässt. Er bildet eine dicke, ölige, am Glase nicht haftende, dunkelgelbe Flüssigkeit von widrigem, zugleich an phosphorige Säure und Selenwasserstoff erinnerndem Geruch, die unter —12° krystallinisch erstarrt. Von etwas beigemengtem Phosphoroxyd kann er durch Destillation oder dadurch, dass man ihn unter Wasser durch dünne Leinewand presst, gereinigt werden. Sein Dampf ist farblos, trocken entzündet er sich sofort an der Luft und verbrennt mit leuchtender Flamme. Unter ausgekochtem Wasser lässt er sich einige Zeit aufbewahren, unter lufthaltigem oxydirt er sich schnell, überzieht sich mit einer undurchsichtigen Rinde und das Wasser enthält dann Phosphorsäure und Selen gelöst. Alkohol und Aether werden ohne ihn zu lösen verändert, Schwefelkohlenstoff löst ihn leicht. Kalte Alkalien wirken nicht ein, kochende zersetzen ihn unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Bildung von phosphorsaurem und selenigsaurem Alkali und Selenmetall. Rothe rauchende Salpetersäure entzündet ihn augenblicklich. In Metalllösungen überzieht er sich allmählich, schneller beim Kochen, mit einer Rinde von Phosphor- und Selenmetall.

Einfach-Selenphosphor PSe. Wenn zu Phosphor, der im Wasserstoffstrome getrocknet ist, die nöthige Menge Selen hinzugefügt und das Gemisch gelinde erwärmt wird so findet Vereinigung unter Wärmeentwicklung und schwacher Feuererscheinigung statt und ein Theil der Verbindung sublimirt, während die grössere Menge sofort erstarrt, aber durch stärkeres Erwärmen auch sublimirt werden kann. Unter siedendem Wasser lassen sich beide Körper nicht vereinigen, da dieses unter heftiger Phosphor- und Selenwasser-

stoffentwicklung zersetzt wird. Der Einfach-Selenphosphor ist fest, schön hellroth, von muschligem Bruch, geschmolzen rothgelb, in Pulverform dem gefällten Schwefelantimon sehr ähnlich. An trockner Luft ist er beständig, raucht nicht, riecht aber schwach nach Selenwasserstoff, feucht röthet er Lackmus, riecht stärker nach Selenwasserstoff und sein Phosphorgehalt oxydirt sich allmählich. Entzündet verbrennt er mit leuchtender Flamme und rothem Rauche. Kochende Kalilauge zerstört ihn unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und Zurücklassung eines rothen, Phosphor u. Selen haltenden Körpers. Er ist unlöslich in Alkohol und Aether, Schwefelkohlenstoff entzieht ihm Phosphor in wechselnden Mengen. In Metalllösungen wird er schwarz und überzieht sich mit Einfachselenphosphormetall oder mit einem Gemenge von Phosphor- und Selenmetall. Er verbindet sich leicht mit Selenmetallen zu characteristischen Verbindungen, die auf 1 Aeq. Selenphosphor 1 Aeq. Selenmetall enthalten. Die Alkalisalze erhält man durch gelindes Erwärmen von gleichen Aeq. PSe und Selenalkali in einer Kugelröhre, die vorher mit Wasserstoff gefüllt ist. Es findet dann eine schwache Verpuffung, begleitet von einer auffallenden Farbenveränderung statt. Werden auf 1 Aeq. PSe 2 Aeq. Selenmetall angewandt, so bildet sich dieselbe Verbindung und die Hälfte des Selenmetalls bleibt unangegriffen.

Das *Kalisalz* ist weiss, ziemlich beständig, riecht jedoch an der Luft immer schwach nach Selenwasserstoff und überzieht sich mit einer rothen Rinde. Es löst sich in luftfreiem Wasser, aber nach einigen Minuten scheidet sich Selen ab und es entwickelt sich Selenwasserstoff so lange bis das Salz vollständig zersetzt ist. In mit Aether versetztem absoluten Alkohol, löst es sich in nicht nnbeträchtlicher Menge jedoch nicht ohne geringe Zersetzung und es kann nicht aus dieser Lösung krystallisirt erhalten werden. Die alkoholische Lösung fällt essigsaures Blei schwefelgelb, nach einiger Zeit wird der Niederschlag braun; essigsaures Kupfer: roth; eine ammoniakalische Silberlösung: braun. Diese Niederschläge sind Einfachselenphosphor-Selenmetalle, gemengt mit Selenmetallen und zwar ist letzteres in um so grösserer Menge vorhanden, je schwächer die Säure des Metallsalzes ist und je rascher der Niederschlag abfiltrirt wird. Sind die Metallsalzlösungen sauer, so fällt nur Selenmetall; macht man sie aber alkalisch, so erhält man reine Selenphosphor-Selenmetalle, die in feuchtem Zustande sich rasch oxydiren und deshalb rasch mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet werden müssen. In einer ammoniakal. Kupferlösung entstand ein dem Eisenoxyhydrat ähnlicher, nach dem Trocknen schwarzer Niederschlag von der Zusammensetzung CuSe,PSe.

Dem Kalisalz analog ist das Natron- und Barytsalz.

Die Verbindungen des Selenphosphor's mit den Selenverbindungen der schweren Metalle lassen sich ebenfalls besser auf trocknem Wege genau so wie die Alkaliverbindungen darstellen, jedoch ist grosse Vorsicht nöthg, da die Vereinigung mit grosser Heftigkeit, beim Selenblei schon während des Zusammenreibens stattfindet und das Gemisch sich wie Schiesspulver doch ohne Knall entzündet. Es ist deshalb rathsam, nie mehr als $^{1}/_{2}$ Grm. auf einmal anzuwenden. Es wurden die Selenphosphorverbindungen des Silbers, Kupfers, Eisens, Bleis und Mangans dargestellt. Die drei ersten sind schwarz, das Bleisalz dunkelgrau, das Mangansalz hellgrün. Sie sind gegen Agentien ausserordentlich indifferent. Das Mangansalz zerfällt schon nach einiger Zeit an der Luft, die übrigen sind äusserst beständig. Das Kupfer-, Eisen- und Mangansalz geben in der Hitze den Selenphosphor ab, das Silber- und Bleisalz vollständig erst nach längerem Glühen und unter theilweiser Zersetzung desselben. Kalte Salzsäure löst nur das Mangansalz, Salpetersäure alle, kalte Alkalien sind ohne Einwirkung, kochende zersetzen sie langsam.

Dreifach-Selenphosphor PSe_3 kann, wie die vorige Verbindung, dargestellt werden. Er ist dunkelrubinroth, sieht gepulvert wie rother Phosphor aus, lässt sich in einer sauerstofffreien Atmosphäre destilliren und verbrennt angezündet mit schwacher Flamme und rothem Rauche. An trockner Luft hält er sich unverändert, feuchte oxydirt ihn. Beim Kochen mit Wasser entweicht Selenwasserstoff. Er ist unlöslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Kalilauge. Beim Ansäuern bleibt diese Lösung klar und schweflige Säure scheidet dann daraus einen orangerothen Körper ab, der Phosphor und Selen enthält; wird die saure Lösung aber vorher gekocht, so fällt nur Selen. Der PSe_3 verbindet sich mit allen Selenmetallen, sowohl auf trocknem wie auf nassem Wege und zwar immer 1 Aeq. PSe_3 mit 2 Aeq. MSe. Die Darstellung dieser Verbindungen geschieht am besten genau so wie beim Einfach-Selenphosphor.

Das *Kalisalz* ist gelb, zieht begierig Feuchtigkeit an und zersetzt sich mit Wasser augenblicklich unter heftiger Selenwasserstoff-Entwickelung. Es ist in geringer Menge, aber fast unzersezt, löslich in Alkohol, Aether und einem Gemisch beider und diese Lösung giebt mit vielen Metallsalzlösungen charakteristische Niederschläge, sie fällt essigsaures Blei gelb, Kupfervitriol braunroth, ammoniakalische Silberlösung braun. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge ist nicht constant, sie sind Gemenge von Dreifach-Selenphosphor-Selenmetall mit Selenmetall. Nur wenn die Metalllösungen alkalisch sind und dass Kalisalz in fester Form angewandt wird, erhält man fast reines $2MSe,PSe_3$.

Das *Natronsalz* ist gelb, das *Barytsalz* roth. Beide verhalten sich dem Kalisalz sehr ähnlich.

Das *Bleisalz* $2PbSe,PSe_3$ ist stahlgrau, auf dem Bruch besonders glänzend. Es ist in Salz- und Salpetersäure unlöslich, in rauchender Salpetersäure langsam, beim Erwärmen schnell löslich. Es bildet sich bisweilen schon beim Zusammenreiben von Selenblei mit PSe_3 unter Verpuffung.

Das *Silbersalz* $2AgSe,PSe_3$ ist ein aschgraues glanzloses Pulver, welches unter der Lupe kleine, geschmolzene, zusammenhängende Kügelchen erkennen lässt. Es verhält sich gegen Säuren wie das Bleisalz.

Das *Kupfersalz* $2CuSe,PSe_3$ ist dunkelgrau und nur von rother rauchender Salpetersäure angreifbar. Es verwandelt sich an der Luft schwach geglüht, theilweise in phosphorsaures Kupfer, bei Lichtabschluss sublimiren wechselnde Mengen von Selen und Phosphor und Selenkupfer und Phosphorkupfer bleiben zurück.

Das *Mangansalz* $2MnSe,PSe_3$ ist rothbraun. Kalte Salzsäure ist ohne Einwirkung, kochende zersetzt es langsam unter Selenwasserstoff-Entwickelung. Alkalien wirken nicht ein.

Wird der Selenphosphor mit nur einem Aeq. eines Selenmetall's zusammengeschmolzen, so bildet sich doch nur die Verbindung mit 2 Aeq. Selenmetall und die Hälfte des Selenphosphor's bleibt unverbunden.

Fünffach-Selenphosphor PSe_5. Gefälltes, fein zertheiltes Selen wird in einer weiten Kugelröhre, aus der vorher die Luft durch ein sauerstofffreies Gas verdrängt ist, mit der genau abgewogenen Menge Phosphor bei einer Temperatur, die den Phosphor im flüssigen Zustande erhält, innig gemischt und dann stärker erwärmt. Die Verbindung findet unter schwacher Verpuffung statt. Selen, welches bereits geschmolzen gewesen ist, lässt sich nicht anwenden. Der Fünffach-Selenphosphor ist dunkelroth, an trockner und feuchter Luft beständig. Entzündet verbrennt er mit dickem rothem Rauche und Zurücklassung von viel Selen. Er lässt sich nicht destilliren und ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Kalilauge zersetzt ihn schon in der Kälte.

Fünffach-Selenphosphor-Selenkalium, durch Zusammenschmelzen von 2 Aeq. KSe und 1 Aeq. PSe_5 erhalten, ist ein dunkelrothes zerfliessliches, äusserst leicht zersetzbares Salz. Selbst Aether und Alkohol zersetzen es augenblicklich. Das *Natronsalz* verhält sich ebenso. Das *Barytsalz* ist hellziegelroth und etwas beständiger. Das *Kupfersalz* $2CuSe,PSe_5$ ist schwarz metallglänzend, an der Luft beständig, nur in Salpetersäure löslich und hinterlässt beim Glühen in einer Röhre Phosphormetall. Das *Silbersalz* $2AgSe,PSe_5$ ist schwarz und verhält sich in der Hitze, wie das Kupfersalz.

Rothe rauchende Salpetersäure löst es leicht, die übrigen Säuren wirken nicht ein. Das *Mangansalz* ist hellroth und wird durch Säuren leicht zersetzt. Das schwarze *Bleisalz* verhält sich wie die übrigen Verbindungen. —

Der Verf. macht schliesslich darauf aufmerksam, dass mit zunehmendem Selengehalt die sauren Eigenschaften der Verbindungen schwinden und dass also, abgesehen von dem P_2Se, der mit Basen keine Verbindungen eingeht, der PSe sich als stärkste, der PSe_5 sich als schwächste dieser Säuren zeigt, gerade umgekehrt wie bei den Sauerstoffverbindungen des Phosphor's.

Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Kreatinin.

Von Dr. *M. Märker.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 133. 305.)

Der Verf. hat beim Studium dieser Reaktion wesentlich andere Resultate erhalten als Dessaignes (Ann. d. Ch. u. Ph. 97, 341).

Kreatin wurde mit Wasser und Salpetersäure im Wasserbade so lange erwärmt, bis angenommen werden konnte, dass die ganze Menge in Kreatinin verwandelt sei, darauf in wenig Wasser gelöst und mit salpetriger Säure behandelt. Es entstand eine heftige Reaktion und unter Entwicklung von CO_2 und N erwärmte sich die Lösung so stark, dass Abkühlung nöthig wurde. Nach einiger Zeit wurde die Gasenswicklung langsam und beim Erkalten schied sich das salpetersaure Salz der neuen Base in guten Krystallen ab. Bei weitem der grösste Theil aber blieb in Lösung, aus der durch Ammoniak die freie Base gefällt wurde. Durch Auflösen in verd. warmer Salzsäure und Fällen mit Ammoniak gereinigt, bildet sie ein blendend weisses, rauh anzufühlendes, aus mikroskopischen, feinen Nadeln bestehendes Pulver, welches in Alkohol und kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser leichter, in Aether nicht löslich ist. Die Analyse führte zu der Formel $C_4H_8N_4O_2$.

Das *salzsaure Salz* $C_4H_8N_4O_2, HCl + H_2O$ krystallisirt beim raschen Verdunsten in Blättchen, beim langsamen im Vacuum in farblosen, durchsichtigen Prismen und ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem sehr leicht, in starkem Weingeist ziemlich schwer und in Aether nicht löslich. Verbindungen des Salzes mit Goldchlorid und Platinchlorid konnten nicht dargestellt werden, da am Licht und in der Wärme äusserst leicht Reduktion von metall. Gold- u. Platin stattfand.

Das *salpetersaure Salz* $C_4H_8N_4O_2,NHO_3$ bildet grosse, farblose, durchsichtige, rhombische Tafeln, die in Wasser etwas weniger als das salzsaure Salz, in Weingeist und Aether so gut wie gar nicht löslich sind.

Die Mutterlauge, aus der diese Base durch Ammoniak gefällt war, enthielt noch eine zweite Base, welche durch Verdunsten und Umkrystallisiren aus Alkohol vom salpetersauren Ammoniak getrennt wurde. Diese Base, deren Zusammensetzung ebenfalls $C_4H_8N_4O_2$ ist, krystallisirt aus Wasser in schwach gelb gefärbten, kugelförmigen Warzen und ist in Wasser und nicht zu starkem Weingeist leicht, in Aether nicht löslich.

Das *salzsaure Salz* bildet weisse, durchscheinende, auch in kaltem Wasser leicht lösliche Blättchen. Es verbindet sich mit Platinchlorid zu einem in harten, schön gelb gefärbten Täfelchen krystallisirenden, in Wasser und Weingeist löslichen, in Aether und Aetherweingeist unlöslichen Doppelsalz $\beta C_4H_8N_4O_2,HCl,PtCl_2$.

Die Bildung dieser Basen aus dem Kreatinin erfolgt nach der Gleichung:

$$2C_4H_7N_3O + 11O = N_2 + 3H_2O + 4CO_2 + C_4H_8N_4O_2,$$

sie stehen in sehr einfacher Beziehung zum Kreatin.

$C_4H_9N_3O_2$	—	$C_4H_8N_4O_2$
Kreatin.		Neue Basen.

Die in Wasser unlösliche Base α schmilzt unter heftiger Reaction und bedeutender Gasentwicklung bei 210° momentan. Aus der wieder erstarrten Masse zieht Salzsäure einen Körper mit basischen Eigenschaften aus und lässt einen amorphen braunen Körper zurück. Aus der salzsauren Lösung wurde mit Ammoniak die freie Base als ein flockig gelatinöser Niederschlag erhalten, der in viel Ammoniak, leicht in Kalilauge löslich war. Die Analyse ergab die Formel $C_7H_{12}N_{10}O_2$. Das *salzsaure Salz* dieser Base, $C_7H_{12}N_{10}O_2,HCl$ ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich auf Zusatz von absolutem Alkohol in feinen Krystallnadeln ab.

Die isomere Base β schmilzt bei 195°, entwickelt bei 220° träge Gas und verkohlt.

Brom wirkt auf die Base α äusserst heftig ein. Bei vorsichtigem Bromzusatz zu der mit Wasser übergossenen Base entsteht ein in Wasser leicht lösliches und daraus in schwach gelb gefärbten Nadeln krystallisirendes Substitutionsproduct $C_4H_7BrN_4O_2$ ohne basische Eigenschaften. Durch überschüssiges Brom bildet sich ein bromhaltiges Harz.

Jodäthyl wirkte auf die Base α bei 120° nicht ein bei 160° hatte sich ein brauner, viel freies Jod enthaltender Syrup gebildet,

nur ein einziges Mal waren grosse, farblose, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Krystalle entstanden. Der braune Syrup wurde, nachdem das überschüssige Jodäthyl entfernt war, mit Silberoxyd gekocht. Es entwickelte sich viel Aethylamin und der Syrup wurde vollständig entfärbt und in Wasser löslich. Nachdem aus der Lösung mit Schwefelwasserstoff das Silbersalz entfernt war, krystallisirte beim Verdunsten daraus eine Base in seidenglänzenden, äusserst leicht löslichen Nadeln, die bei 152° schmolzen. Die Analyse führte zu der Formel $Є_4H_9NΘ_4$, jedoch bedarf diese, nach des Verf.'s Ansicht noch weiterer Bestätigung.

Dessaignes hat angegeben, dass seine Base durch Salzsäure in Ammoniak, Oxalsäure und eine krystallinische Säure zerfalle, welche nach Strecker Methylparabansäure ist:

$$Є_6H_{10}N_8Θ_3 + 4H_2Θ = Є_4H_4N_2Θ_3 + 4NH_3 + Є_2H_2Θ_4.$$

Der Verf. hat den Versuch wiederholt und das Auftreten von Salmiak, Oxalsäure und einer stickstoffhaltigen organischen Säure beobachtet, aber die Methylparabansäure nicht rein erhalten können. Nimmt man die Formel $Є_4H_8N_4Θ_2$ an, so würde sich die Zersetzung durch die Gleichung

$$Є_4H_8N_4Θ_2 + H_2Θ = 2NH_3 + Є_4H_4N_2Θ_3$$

ausdrücken lassen und die Oxalsäure müsste von der weiteren Zersetzung der Methylparabansäure stammen. Derselben Ansicht scheint Strecker zu sein; die von ihm für Dessaignes' Base angenommene Formel $Є_4H_6N_4Θ$ unterscheidet sich von der eben gefundenen nur durch den Mindergehalt von $H_2Θ$.

Untersuchungen über organische Radicale.

Von *A. Cahours.*

(Compt. rend. 60, 620.)

Die interessanten Versuche v. Oefele's veranlassten den Verf. die Einwirkung des Jodäthyl auf Mercaptan und die des Jodwasserstoffs auf Schwefeläthyl zu untersuchen. Aber statt der gewünschten Verbindung $S_2(C_4H_5)_2HI$, trat im ersteren Falle Zersetzung unter Entwickelung von HI ein, und im zweiten bildete sich neben Mercaptan, v. Oefele's Triäthylsulfin. —

Bromäthyl verhält sich gegen *Schwefeläthyl* wie Jodäthyl, nur ist die Einwirkung viel schwächer. Man erhält ein in schönen Nadeln krystallisirendes, sehr leicht zerfliessliches Bromid. *Chloräthyl* wirkte selbst nach 60 stündigem Erhitzen mit Schwefeläthyl im Wasserbade nicht ein. *Jodmethyl* u. *Jodamyl* verbinden sich mit Schwefeläthyl u. bilden dem Triäthylsulfin analoge Verbindungen.

Uebergiesst man *Schwefelmethyl* mit dem halben Volumen Wasser und lässt durch eine ausgezogene Trichterröhre tropfenweise Brom hinzufliessen, so tritt eine lebhafte Reaktion ein und die Farbe des Broms verschwindet. Sobald überschüssiges Brom vorhanden ist, entfärbt man die Flüssigkeit durch einige Tropfen Schwefelmethyl und verdampft dieselbe über Schwefelsäure im leeren Raum. Man erhält hierbei schöne, gelbe, durchsichtige und stark glänzende Oktaeder, deren Zusammensetzung durch die Formel $S_2(C_2H_3)_2Br_2$ ausgedrückt ist. Diese Krystalle sind zerfliesslich und in Waser sehr leicht löslich. Silberoxyd erzeugt daraus das ganz neutrale Oxyd $S_2(C_2H_3)_2O_2$.

Jodmethyl wirkt sehr lebhaft auf *Schwefelmethyl* ein. Die Reaktion ist sogar in der Kälte nach einigen Stunden beendet. Man erhält eine krystallinische, weisse Masse die in heissem Wasser löslicher ist als in kaltem und bei langsamen Verdunsten ihrer Lösungen in prachtvollen Prismen anschiesst. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist $S_2(C_2H_3)_3I$. Silberoxyd erzeugt daraus das äusserst basische Oxyd $S_2(C_2H_3)_3O$. Die Lösung dieses Oxydes in Salzsäure liefert beim Verdampfen farblose, zerfliessliche Prismen, deren Lösung mit Platinchlorid einen starken Niederschlag erzeugt. Wird dieser Niederschlag aus siedendem Wasser umkrystallisirt, so erhält man sehr schöne orangerothe Prismen von der Formel $S_2(C_2H_3)_3Cl.PtCl_2$. Chlorgold und Sublimat liefern mit salzsaurem Trimethylsulfin ebenfalls gut krystallisirende Doppelsalze.

Jodäthyl verbindet sich mit *Schwefelmethyl* und bildet $S_2(C_2H_3)_2(C_4H_5)I$, aus welchem sich das entsprechende Oxyd und dessen Salze darstellen lassen.

Jodmethyl wirkt auf *Tellurmethyl* noch viel heftiger ein als auf Schwefelmethyl. Man erhält eine in Wasser sehr wenig lösliche, in Alkohol leichter lösliche, krystallinische Masse. Silberoxyd erzeugt daraus ein sehr stark alkalisches Produkt, welches mit Salzsäure und Platinchlorid eine orangerothe, schön krystallisirte Verbindung eingeht $Te_2(C_2H_3)_3Cl.PtCl_2$, die mit der entsprechenden Schwefelverbindung vollkommen isomorph ist.

Aehnliche Verbindungen bildet *Telluräthyl* mit *Jodäthyl*, *Selenmethyl* und *Selenäthyl* mit *Jodmethyl* und *Jodäthyl*.

Gebromtes Aethylen, gebromtes Propylen, Bromoform und einige analoge Körper wirken beim Erhitzen im Wasserbade auf Schwefeläthyl ein und bilden krystallisirte, in Wasser lösliche Verbindungen. Durch Silberoxyd werden daraus stark alkalische Produkte erzeugt, die sich mit HCl und $PtCl_2$ verbinden und gut krystallisirte Salze liefern. Ueber ihre Eigenschaften wird der Verf. später berichten.

Ueber die Salze der β Nitrobenzoësäure und die Einwirkung des Zinks auf eine ammoniakalische Lösung derselben.

Von *Sokoloff.*

(Journ. f. pr. Chem. 93, 425 aus Bull. de l'Acad. de St. Petersb. VII.)

Vor kurzer Zeit erhielt Zinin durch Oxydation des Desoxybenzoïns mit Salpetersäure eine Säure von der Zusammensetzung der Nitrobenzoësäure, die sich von dieser aber durch bedeutend geringere Löslichkeit in Wasser wesentlich unterschied. Der Verf. hat die Salze dieser Säure dargestellt und mit denen der gewöhnlichen *α* Nitrobenzoësäure verglichen.

Das *Kaliumsalz* krystallisirt in dünnen, aber sehr breiten, farblosen, durchsichtigen, rhombischen Tafeln, dem sublimirten Naphtalin ähnlich. Es ist in $1/2$ Th. Wasser von 100°, in 3 Th. bei gewöhnlicher Temperatur löslich und enthält 2 Atome Krystallwasser. Das *α* nitrobenzoësaure Kalium ist schwer in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten, aus der heissen conc. Lösung scheidet es sich in kleinen Nadeln ab. Es ist in $1/2$ Th. Wasser von 100° aber in 7 Th. von gewöhnlicher Temperatur löslich u. enthält nur 1 Atom Krystallwasser.

Das *Calciumsalz* krystallisirt in glänzenden Blättchen, die in 12 Th. Wasser von 100° und 32 Th. von gewöhnlicher Temperator löslich sind und kein Krystallwasser enthalten. Das *α* nitrobenzoësaure Calcium krystallisirt auch in Blättchen, löst sich in 18 Th. Wasser von 100°, in 30 Th. bei gewöhnlicher Temperatur und enthält 1 Atom Krystallwasser.

Das *Baryumsalz* krystallisirt in dünnen Prismen, es erfordert zur Lösung 8 Th. Wasser von 100° und 250 Th. von gewöhnlicher Temperatur und enthält 2 At. Krystallwasser. Das Baryumsalz der *α* Nitrobenzoësäure krystallisirt in kleinen Nadeln, die in 19 Th. Wasser von 100° und 265 Th. von gewöhnlicher Tempe ratur löslich sind und ebenfalls 2 At. Krystallwasser enthalten.

Das *Zinksalz* krystallisirt in glänzenden Blättchen, löst sich in 80 Th Wasser von 100° und 135 Th. bei gewöhnlicher Temperatur und enthält 1 At. Krystallwasser, das *α* nitrobenzoës. Zink bildet platte Nadeln, löst sich in 13 Th. Wasser von 100° und 63 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und enthält 2 At. Krystallwasser, welche schon im luftleeren Raum entweichen.

Das *Silbersalz* ist ein flockiger in Wasser ziemlich leicht löslicher Niederschlag.

Bei der Einwirkung von Zink auf eine ammoniakalische Lösung der *β* Nitrobenzoësäure entsteht eine Azosäure, welche iden-

tisch mit der Azobenzoësäure ist, welche Zinin aus Nitrobenzil mit alkoholischem Kali erhielt.

Diese Säure läst sich am besten darstellen durch Auflösen von β Nitrobenzoësäure in überschüssigem starken Ammoniak und Kochen der mit Zink versetzten Lösung bis die anfangs dunkelgelbe Farbe in eine blassgelbe übergeht. Die vom Niederschlage abgegossene Flüssigkeit wird darauf mit Salzsäure versetzt, wobei sich die Säure als gallertartiger Niederschlag abscheidet, der beim Kochen fast pulverförmig wird und in Wasser, Alkohol und Aether fast ganz unlöslich ist.

Das *Kaliumsalz* dieser Säure ist in Wasser leicht, in alkalischen Flüssigkeiten schwer löslich und scheidet sich deshalb auf Zusatz von Aetzkali zu der wässrigen Lösung in kleinen Nadeln ab. Auch Alkohol scheidet es aus der conc. Lösung sofort in Nadeln ab.

Das *Baryumsalz* wird durch Chlorbarym aus der sehr verdünnten Lösung des Kalisalzes in mikroskopischen, etwas gefärbten, Nadeln gefällt.

Die Idendität dieser Säure mit der Azosäure aus Nitrobenzil unterliegt keinem Zweifel, namentlich entspricht das Kaliumsalz in seiner Krystallform und in seinem Verhalten gegen Alkohol vollkommen dem Kaliumsalze von Zinin's Säure, aber durch diese Unlöslichkeit des Kaliumsalzes in Alkohol unterscheidet sie sich von der Säure, welche Siebert aus der α Nitrobenzoësäure durch Einwirkung von Zink in stark ammoniakalischer Lösung erhalten hat und mit welcher die von Strecker durch Natriumamalgam dargestellte Azobenzoësäure identisch zu sein scheint.

Studien zur Geschichte der Milchsäure und ihrer Homologen.

Von *Johannes Wislicenus.*

(Ann. d. Ch. u. Pharm. 133, 257.)

1) *Einwirkung von Ammoniak auf sogenannte wasserfreie Milchsäure.* Nach Laurent, der die Milchsäure als zweibasische Säure $C_6H_{12}O_6$ betrachtete, entsteht bei der Einwirkung von Ammoniak auf wasserfreie Milchsäure $C_6H_{10}O_5$ milchsaures und lactaminsaures Ammoniak $C_6H_{12}(NH_4)NO_5$. Der Verf. behandelte wasserfreie Milchsäure in alkoholischer und ätherischer Lösung mit trocknem Ammoniak und fand dass dieselbe sich gerade auf in Lactamid (Schmelzp. 74°) und milchsaures Ammoniak spaltet und dass demnach Laurent's Lactaminsäure nicht existirt.

2) *Succinylodimilchsäureäther.* 1 Mol. Succinyldichlorür wurde

mit 2 Mol. Milchsäureäther, nach Beendigung der sogleich eintretenden Umsetzung, eine Stunde auf 100⁰ erhitzt und darauf der überschüssige Milchsäureäther durch Erhitzen im Luftstrome auf 170⁰ entfernt, giebt einen Rückstand, der durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt *Succinylodimilchsäureäther* $C_{14}H_{22}O_8 \left. \begin{matrix} C_4H_4O_2'' \\ (C_3H_4''O)_2 \\ (C_2H_5)_2 \end{matrix} \right\} O_4$ ist. Er bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch, die nicht mit Wasser, mit Aether aber in jedem Verhältniss mischbar ist und bei 300⁰ — 304⁰ (unter 729,6^{mm} Druck) fast unzersetzt siedet. — Dieser Aether ist bereits von Würtz und Friedel durch Erhitzen von bernsteinsaurem Kali, Chlorpropionsäure-Aether u. Alkohol auf 200⁰ erhalten worden, aber, wie der Verf. glaubt, nicht rein, da derselbe bei 250⁰—270⁰ siedete.

3) *Benzoylmilchsäure* entsteht, ausser nach dem von Strecker angegebenen Verfahren durch Erhitzen von Milchsäure und Benzoësäure, auch aus Chlorbenzoyl und entwässerter Milchsäure bei 100⁰ oder milchsaurem Kalk bei 110⁰. Beim Umkrystallisiren der Säure aus Wasser, scheiden sich neben den Krystallen von Benzoëmilchsäure regelmässig Oeltropfen ab, die sich in kochendem Wasser lösen, aber beim Erkalten sich stets wieder abscheiden. Diese ölige Säure ist nach der Formel $C_{10}H_{12}O_5$ zusammengesetzt, sie unterscheidet sich demnach von der Benzoëmilchsäure nur durch einen Mehrgehalt von H_2 und O. Dass diese wirklich als Wasser der Säure angelagert sind und hier keine neue Säure vorliegt, ergab sich aus den Eigenschaften und der Analyse des Silbersalzes, zu dessen Darstellung die Säure zuerst an Natron gebunden wurde sowie auch daraus, dass bei genauer Zersetzung des gereinigten Natronsalzes der ölförmigen Säure mit Salzsäure sich gewöhnliche krystallinische Benzoëmilchsäure abschied. Auch bei monatelangem Stehen unter der Luftpumpe verwandelte sich die ölige Säure unter Wasserabgabe in krystallisirte Benzoëmilchsäure, beim Stehen an der Luft aber fand allmähliche Gewichtszunahme u. Zersetzung in Benzoësäure und Milchsäure statt. Diese Zersetzung erleidet sie auch bei längerem Kochen mit Wasser und rasch beim Kochen mit Alkalien.

Ueber die Veranlassung der Entstehung der ölförmigen Säure ist der Verf. nicht vollkommen in's Klare gekommen. Da die ganz reine krystallinische Säure sich beim Erkalten nun wieder krystallinisch abscheidet, vermuthet der Verf., dass die Gegenwart freier Milchsäure dabei mitwirkte.

Benzoëmilchsäure-Aether entsteht durch 1stündiges Erhitzen ei-

nes Gemisches von einem Mol. Chlorbenzoyl mit etwas mehr als einem Mol. Milchsäure-Aether auf 100°. Bei der Destillation der Flüssigkeit geht zuerst bei 150°—160° der überschüssige Milchsäureäther, dann bei 275°—285° der neue Aether über. Die Analyse ergab die Formel $C_{12}H_{14}O_4\left(=\left.\begin{matrix}C_7H_5O\\C_3H_4O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O_2\right)$. Er bildet eine farblose, ölige, schwach riechende, in Wasser unlösliche und darin untersinkende mit Alkohol und Aether aber in jedem Verhältniss mischbare, bei 288° (corr.) siedende Flüssigkeit. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° zerfällt er der Hauptsache nach in Milchsäure und Benzoëäther, ein Theil des letzteren wird weiter in Benzoësäure und Alkohol zerlegt. Derselbe Aether entsteht auch beim Uebergiessen des benzoëmilchsauren Silber's mit Jodäthyl, unter Erhitzung.

Benzoyllactamid entsteht wenn man den Aether mit alkolischem Ammoniak in offenen Schalen an der Luft stehen lässt, nach Verdunstung der Ammoniaklösung, den unangegriffenen Theil des öligen Aethers von den Krystallen abgiesst und von Neuem auf dieselbe Weise behandelt. Da sehr leicht die Zersetzung tiefer geht, darf das Gemenge nicht erhitzt werden. Das Benzoyllactamid bildet schneeweisse, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche Krystallwarzen, welche bei 124° schmelzen. Bei vorsichtigem Erhitzen ist es sublimirbar. Die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_{11}NO_3$. Kochende Alkalien zersetzen es in Benzoësäure, Milchsäure und Ammoniak, bei weiterer Einwirkung von alkoholischem Ammoniak zersetzt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, rascher beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 120°—130°, in Benzamid und Lactamid. Das so erhaltene Benzamid schmolz nicht, wie sonst angegeben wird, bei 115°, sondern bei 125,5°. Diese Zersetzung entspricht vollständig der von Heintz beobachteten Zerlegung des Acetylglycolsäure-Aethers durch Ammoniak in Acetamid und Glycolamid.

4) *Benzoylglycolsäure-Aether* entsteht nach den, auf Veranlassung des Verf.'s von Victor Andrieff angestellten Versuchen, wenn 1 Mol. trockenes benzoësaures Natron mit mehr als 1 Mol. Monochloressigäther in einem mit aufsteigendem Kühler versehenen Kölbchen 10—15 Stunden im Oelbade, zuletzt auf 180°—190° erhitzt wird. Der erkaltete Kolbeninhalt wurde mit Aether ausgezogen, der Aether im Wasserbade entfernt und der Rückstand der Destillation unterworfen, wobei zuerst, bei 140°—150° der überschüssige Monochloressigäther und dann bei 277°—279° (corr.) 286,4°—288,4°) reiner Benzoylglycolsäureäther überging, dessen Analyse die Formel $C_{11}H_{12}O_4$ ergab. Er bildet eine farblose, ölige

Flüssigkeit von 1,1509 spec. Gew. bei 20,4°, schwachem aromatischem Geruch und brennendem Geschmack. Er ist in Wasser unlöslich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar. Beim Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge zersetzt er sich leicht in Benzoësäure, Glycolsäure und Alkohol.

Ueber die Verbindungen des Glycerins mit den Aldehyden.

Von *Th. Harnitz-Harnitzky* u. *N. Menschutkin.*

(Compt. rend. 60, 569.)

Um an die Analogie dieser Verbindungen mit dem *Acetal* zu erinnern, bezeichnen die Verf. dieselben als *Glycerale.* Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_3H_8O_3 + \text{Aldehyd} - H_2O = \text{Glyceral.}$$

Acetoglyceral $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\ HC_2H_4\end{matrix}\right\}O_3$. Wasserfreies Glycerin wird mit Aldehyd 30 Stunden lang auf 170°—180° erhitzt. Durch Fraktioniren wird daraus das bei 184°—188° siedende Acetoglyceral abgeschieden. Es hat bei 0° das spec. Gew. 1,081. Es löst sich etwas in Wasser, welches es ziemlich leicht zersetzt. Die Dampfdichte wurde bei 246° zu 4,162 gefunden (berechnet 4,088). Das frisch destillirte Acetoglyceral ist geruchlos, an feuchter Luft entwickelt es sehr bald Aldehydgeruch.

Valeroglyceral $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\ H.C_5H_{10}\end{matrix}\right\}O_3$. Wie die vorhergehende Verbindung erhalten. Siedet bei 224°—228°. Unlöslich in Wasser und schwerer als dieses. Dampfdichte bei 290°=5,526 (ber. 5,544). Von schwachem Geruch, an feuchter Luft nach Valeraldehyd riechend.

Benzoglyceral $\left.\begin{matrix}C_3H_5\\ H.C_7H_6\end{matrix}\right\}O_3$. Durch Erhitzen von Glycerin mit Bittermandelöl bei 200° erhalten. Zersetzte sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Siedet bei 20 Mill. Druck zwischen 190° und 200°. Enthielt stets etwas übergerissenes Glycerin beigemengt. Schwerer als Wasser. Geruchlos. Wird durch Wasser unter Bildung von Bittermandelöl zersetzt.

Wie bei der direkten Bildung der zusammengesetzten Aether aus den Alkoholen, konnte auch durch Erhitzen des Glycerins mit den Aldehyden nie die ganze Menge des angewandten Materials verbunden werden. —

Von den Acetalen unterscheiden sich die Glycerale durch ihre viel geringere Beständigkeit.

Ueber die Acetopyrophosphorsäure.

Von *N. Menschutkin.*

(Compt. rend. 60, 532.)

Die *acetopyrophosphorige Säure* (Ann. Ch. Pharm. 133, 317) geht durch Oxydation sehr leicht in *Acetopyrophosphorsäure* über. Salpetersäure verwandelt erstere in eine krystallinische, weisse, schwer rein zu erhaltende Masse. Man wendet daher am besten Wasserstoffhyperoxyd an.

Acetopyrophosphorsaurer Baryt. $P_2(C_2H_5O)HBa_2O_7+2H_2O$. Zu seiner Darstellung wird Baryumhyperoxyd in nur so viel verdünnter Salzsäure aufgelöst als zu einer klaren Lösung erforderlich ist und diese Flüssigkeit dann in eine Lösung von acetopyrophosphorigsaurem Kali gegossen. Nur wenn das Gemenge mit einem Glasstabe umgerührt wird, scheidet sich sehr bald, sonst erst nach einigen Stunden, ein fein krystallinischer Niederschlag ab. Er wird auf dem Filter mit Wasser gewaschen. Es ist acetopyrophosphorsaurer Baryt, der in Wasser unlöslich und schwer löslich in verdünnten Säuren ist.

Das *Bleisalz* $P_2(C_2H_3O)Pb_3O_7$ wird aus dem Barytsalz erhalten, wenn man eine Lösung des letzteren in verd. Salpetersäure mit Schwefelsäure genau ausfällt, die Lösung vorsichtig mit Ammoniak neutralisirt und dann mit Bleizucker ausfällt. Weisser Niederschlag. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in verd. Säuren.

Das *Silbersalz* $P_2(C_2H_3O)Ag_3O_7$, wie das Bleisalz erhalten, ist ein weisser Niederschlag, der leicht gelb wird. Es löst sich ohne Zersetzung in verd. Ammoniak und verd. Salpetersäure. Uebergiesst man aber das getrocknete Salz mit einigen Tropfen conc. Ammoniak, so löst es sich auf, zugleich scheidet sich aber etwas reducirtes Silber aus.

Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren wird die Acetopyrophosphorsäure nur sehr schwer unter Bildung von Phosphorsäure zerlegt. Diese Umwandlung wird aber leicht durch Schmelzen mit Kali oder Soda bewirkt.

Die Entstehung der Acetopyrophosphorsäure aus der acetopyrophosphorigen Säure ergiebt sich aus der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}P_2\\ C_2H_3O.H_3\end{matrix}\right\}O_5+2H_2O_2=\left.\begin{matrix}P_2O_2\\ C_2H_3O.H_3\end{matrix}\right\}O_5+3H_2O.$$

Ueber Diamidosalicylsäure.

Von *Alexander Saytzeff.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 133, 321.)

Der Verf. hat die Diamidosalicylsäure dargestellt in der Hoffnung dass daraus mit salpetriger Säure eine Tetraazosalicylsäure und durch Zersetzung dieser mit Wasser Gallussäure entstehen würde. Diese Versuche haben indess nicht das gewünschte Resultat gegeben, weil die Tetraazosalicylsäure, wenn sie überhaupt existirt, so unbeständig ist, dass sie nicht isolirt werden kann.

Diamidosalicylsäure. Zur Darstellung dieses Körpers wurde zuerst nach Cahours' Methode durch Eintragen von Gaultheriaöl in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure der Dinitrosalicylsäure-Methyläther bereitet und durch Umkrystallisiren aus Alkohol von gleichzeitig gebildetem Trinitrosalicylsäure-Methyläther und Dinitranisol getrennt. Die Ueberführung dieses Aethers in Diamidosalicylsäure geschah nach der von Lautemann zur Umwandlung der Pikrinsäure in Pikrammoniumjodid eingeschlagenen Methode. Jodphosphor wurde mit etwas Wasser übergossen und der Dinitrosalicyläther in kleinen Portionen (höchstens 4—5 Grm.) auf einmal eingetragen, jedesmal auf dem Sandbade bis zum Eintritt der Reaction erwärmt und gewartet bis die Einwirkung vorüber war. Als der Aether sich nicht mehr auflöste, wurde zu der von Jod dunkelgefärbten Flüssigkeit etwas Wasser gesetzt und so lange unter Kochen Phosphorstückchen eingetragen, bis sie bernsteingelb geworden war. Die filtrirte Lösung erstarrte beim Verdunsten zu einem Krystallbrei von Jodwasserstoff-Diamidosalicylsäure, aus deren kalter alkoholischer Lösung auf Zusatz der genau erforderlichen Menge kohlensauren Natron's sich die Diamidosalicylsäure sofort in kleinen fast farblosen Nadeln ausschied. Ein Ueberschuss von Soda muss sorgfältig vermieden und die Säure sogleich rasch abfiltrirt, mit alkoholhaltigem Wasser gewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet werden. — Sie ist in kaltem Wasser sehr wenig, in heissem leichter löslich scheidet sich aber beim Erkalten nicht mehr farblos ab; in Alkohol ist sie fast unlöslich, von verdünnten Säuren, mit Ausnahme der Essigsäure, wird sie leicht aufgenommen, die Lösungen zersetzen sich aber an der Luft sehr leicht. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung braunroth und scheidet nach einiger Zeit schwarze Flocken ab. Die Analyse führte zu der Formel $C_7H_8N_2O_3$. Sie vereinigt sich nicht mit Basen, liefert mit Säuren aber gut krystallisirende Salze.

Jodwasserstoff-Diamidosalicylsäure $C_7H_8N_2O_3,2HJ + 3aq.$ Krystallisirt aus sehr conc. Lösung in schwach gelblichen rhombischen,

in Wasser und Alkohol sehr leicht löslichen Tafeln. In neutraler wässriger Lösung zersetzt sie sich unter Bräunung nur bei Gegenwart von freier Jodwasserstoffsäure ist sie beständig. Kohlensaures Natron, essigsaures Natron und Schwefelammonium fällen aus der Lösung freie Diamidosalicylsäure.

Chlorwasserstoff-Diamidosalicylsäure $C_7H_8N_2O_3,2HCl$ krystallisirt in etwas gefärbten quadratischen Prismen und ist in Wasser leicht löslich, schwierig in Alkohol, jedoch leichter auf Zusatz von etwas Salzsäure. Mit Platinchlorid scheint sie kein Doppelsalz zu geben.

Salpetersäure-Diamidosalicylsäure scheidet sich beim Verdunsten über Schwefelsäure in tief schwarzen, aus langen Prismen bestehenden Krystallaggregaten aus. Sie ist sehr unbeständig und hinterlässt beim Auflösen in Wasser stets einen Rückstand.

Schwefelsäure-Diamidosalicylsäure $C_7H_8N_2O_3SH_2O_4 + 2aq.$ scheidet sich beim Vermischen einer alkoholischen Lösung der Jodwasserstoffverbindung mit mässig verdünnter Schwefelsäure in sternförmig gruppirten quadratischen Prismen aus. Sie ist in Wasser schwer löslich in Alkohol fast unlöslich und scheint durch warmes Wasser zersetzt zu werden.

Ueber die Salze der Malonsäure.

Von **Berthold Finkelstein.**

(Ann. d. Ch. u. Ph. 133, 338.)

Die Malonsäure wurde nach der Methode von Kolbe und H. Müller aus Cyanessigsäure dargestellt.

Ein Th. Monochloressigäther wurde mit 2 Th. KCy und 4 Th. Wasser am umgekehrten Kühler so lange in mässigem Sieden erhalten, als noch Oeltropfen in der Flüssigkeit zu erkennen waren, darauf mit Salzsäure genau neutralisirt und möglichst rasch zur Trockne gebracht. Der mit Salzsäure stark angesäuerte Rückstand wurde mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine stark braun gefärbte Flüssigkeit, die nachdem sie noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt war, im Exsiccator zu einer zerfliesslichen Krystallmasse von Cyanessigsäure erstarrte. Diese wurde in einer Porzellanschale mit festem Kalihydrat und wenig Wasser erhitzt, darauf mit vielem Wasser verdünnt, einige Zeit zur Verjagung des Ammoniaks erhitzt, mit Essigsäure schwach übersättigt, mit essigsaurem Blei ausgefällt und dieser Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzt. Beim Verdunsten wurde ein Krystallbrei von Malonsäure erhalten, die von einer ihr anhängenden syrupartigen Verbindung durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt

wurde. Sie bildet nur sehr wenig gefärbte Blättchen, beim langsamen Verdunsten des Aethers grosse Krystalle von blättriger Structur, die nach den Messungen von Prof. Knop nicht mit der Bernsteinsäure isomorph sind.

Saures malonsaures Kali $C_3H_3K\Theta_4 + {}^1/_2 H_2\Theta$. Grosse, farblose, im Wasser sehr leicht lösliche, nicht verwitternde Säulen von saurem Geschmack. Das *neutrale Salz* erstarrt im Exsiccator zu einer zähen, theilweise krystallinischen, sehr zerfliesslichen Masse.

Saures malonsaures Natron $C_3H_3Na\Theta_4 + {}^1/_2 H_2\Theta$. Grosse, gut ausgebildete, wasserklare, nicht verwitternde Krystalle.

Saures malonsaures Ammoniak. Die mit Ammoniak neutralisirte Malonsäurelösung giebt beim Verdunsten in der Wärme sowohl wie über Aetzkalk Ammoniak ab und hinterlässt das saure Salz als krystallinische, sehr zerfliessliche Masse.

Malonsaurer Baryt $C_3H_2Ba_2\Theta_4$. Voluminöser, flockiger, weisser Niederschlag, der aus vielem heissen Wasser in kugelförmigen Aggregaten von zarten seidenglänzenden Nadeln mit 1 Mol. Krystallwasser krystallisirt, welches aber bei 150° noch nicht entweicht.

Malonsaurer Kalk $2(C_3H_2Ca_2\Theta_4) + 3{}^1/_2 H_2\Theta$. Gelatinöser Niederschlag, scheidet sich aus heissem Wasser beim Verdunsten in kleinen, seidenglänzenden grösstentheils büschelförmig gruppirten Nadeln aus, die in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem sehr schwer löslich sind und bei 100° $1{}^1/_2$ Mol. Krystallwasser verlieren.

Malonsaure Magnesia $C_3H_2Mg_2\Theta_4$ krystallisirt — wahrscheinlich je nach der Concentration und Temperatur der Lösung — mit ${}^1/_2$, 1 oder 2 Mol. Wasser. Alle drei Salze bilden ein krystallinisches in Wasser schwer lösliches Pulver.

Malonsaures Mangan $C_3H_2Mn\Theta_4 + 2H_2\Theta$. Kleine, vierseitige, blassrothe, im Wasser schwer lösliche Prismen.

Malonsaures Kobalt $C_3H_2Co\Theta_4 + 2H_2\Theta$. In Wasser schwer lösliches, braunrothes, krystallinisches Pulver, verliert bei 150° das Wasser und wird violett.

Malonsaures Nickel $C_3H_2Ni\Theta_4 + 2H_2\Theta$. Blaugrünes krystallinisches aus mikroskopischen Würfeln bestehendes Pulver, in Wasser schwer löslich, verliert erst bei 170° das Wasser und wird grüngelb.

Malonsaures Zink $C_3H_2Zn_2\Theta_4 + 2{}^1/_2 H_2\Theta$. Kleine farblose Krystalle.

Malonsaures Cadmium $C_3H_2Cd_2\Theta_4$ bleibt beim Verdunsten als zähe Masse zurück, die bei 100° zu einem gelblichen zerfliesslichen Pulver zerreiblich wird.

Malonsaures Kupfer a) *neutrales* $2(C_3H_2Cu_2\Theta_4) + 7{}^1/_2 H_2\Theta$. Kleine prachtvoll glänzende, in Wasser lösliche Krystalle von der Farbe

des Kupfervitriols. Verliert bei 100° $5^1/_2$ Mol. Krystallwasser; b) *basisches* $C_3H_2Cu_2O_4+CuO$; blaugrüner, pulveriger, in Wasser unlöslicher, in Essigsäure leicht löslicher Niederschlag, den essigsaures Kupfer aus der mit Ammoniak neutralisirten Malonsäurelösung fällt.

Malonsaures Blei $C_3H_2Pb_2O_4$. Weisser voluminöser Niederschlag, der nach einiger Zeit dicht und krystallinisch wird u. dann aus mikroskopischen rhombischen Krystallen besteht; löslich in Salpetersäure und frisch gefällt auch in Essigsäure. Aus letzterer Lösung lässt er sich in mit freiem Auge deutlich erkennbaren Krystallen erhalten.

Malonsaures Silber $C_3H_2Ag_2O_4$. Weisser, krystallinischer, in Wasser unlöslicher, in Ammoniak und Salpetersäure löslicher Niederschlag.

Malonsäure-Aether $C_3H_2(C_2H_5)_2O_4$ wurde dargestellt durch Sättigung der Lösung von Malonsäure in absolutem Alkohol mit Salzsäure, Verdünnen mit Wasser, Neutralisiren mit kohlensaurem Natron und Ausziehen mit Aether. Der nach dem Abdestilliren des Aethers bleibende Rückstand wurde entwässert und der fraktionirten Destillation unterworfen. Farbloses, dünnflüssiges, in Wasser untersinkendes Oel von schwachem, angenehm aromatischem Geruch und bitterm Geschmack. Siedepunct 195°.

Ueber die quantitative Trennung der Phosphorsäure von den Basen. Von Dr. O. Sweber. Der Verf. liefert eine experimentelle Kritik sämmtlicher zur Abscheidung der Phosphorsäure vorgeschlagenen Methoden. Aus seinen Versuchen ergiebt sich, dass die Abscheidung der Phosphorsäure durch *Bleisalze* nur bei der Trennung von CaO empfehlenswerth ist. Durch *Wismuthsalze* wird nur eine annäherde Genauigkeit erreicht. Zur Trennung von Fe_2O_3 und Al_2O_3 ist die Methode ganz unbrauchbar.

Die vortreffliche Methode der Abscheidung der PO_5 durch SnO_2 (Girard) ändert der Verf. zweckmässig dahin um, das er den Niederschlag von phosphorsaurem Zinnoxyd *direkt* mit Schwefelammonium behandelt, *alle* Phosphorsäure wird dadurch gelöst. Behandelt man den Niederschlag nach Girard erst mit Königswasser, so soll nach dem Verf. der nachherige Niederschlag von Eisen und Thonerde stets phosphorsäurehaltig ausfallen.

Um dieses Verfahren auch in einer chlorhaltigen Flüssigkeit anzuwenden, empfiehlt der Verf. dieselbe einige Male mit conc. Salpetersäure bis fast zur Trockne abzudampfen. Die letzten Spuren können dann leicht durch einige Tropfen Silberlösung entfernt werden.

(Zeitschrift f. die gesammte Naturw. 1864, 295.)

Beitrag zur Bestimmung der Magnesia und der Alkalien. Von Dr. C. Rube. Die von Scheerer (Götting. Nachr. 1859. 171) angegebene Methode, um die Alkalien neben der Magnesia zu bestimmen, lässt sich dadurch vereinfachen, dass man das Abwägen der in Wasser aufgelösten schwefelsauren Salze ganz unterlässt und nur die Summe der trocknen schwefel-

sauren Salze bestimmt. Diese werden in Wasser gelöst und das Kali unter bekannten Vorsichtsmassregeln als Kaliumplatinchlorid ausgefällt. Nachdem der Niederschlag abfiltrirt und durch nochmaliges Eindampfen und Abfiltriren die letzten Reste des Doppelsalzes abgeschieden sind, versetzt man die Lösung mit Salmiak, wodurch alles in der Lösung befindliche Chlorplatin beseitigt wird, und fällt aus der abfiltrirten Flüssigkeit die Magnesia mit phosphorsaurem Natron. Das Natron wird wie bei der Methode von Scheerer durch Rechnung aus dem Verlust bestimmt.

(Journ. f. pr. Ch. 94, 117.)

Ueber die Trennung von Kalium, Rubidium und Cäsium durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Alaune. Von *Redtenbacher.* Alle drei Alaune sind in heissem Wasser sehr leicht löslich, bei 17°C. lösen sich aber in 100 Th. vom Kaliumalaun 13,5, vom Rubidiumalaun 2,27 vom Cäsiumalaun 0,619; es ist also bei 17° in Vergleich mit den bisher gebrauchten Platinsalzen der Kaliumalaun um 13mal, der Rubidiumalaun um 15mal, der Cäsiumalaun um 88mal löslicher, als die entsprechenden Platinsalze, während sich die Löslichkeit des Kalium-, Rubidium-, Cäsiumalauns wie 22 : 4 : 1 verhält, ist die ihrer Platinsalze 15 : 2 : 1.

Die zu dieser Untersuchung verwendeten Alkalisalze stammten aus der Fabrik von Dr. Schorm und Dr. Würth (B. d. Ak. z. Wien 1865, 39.)

Neues Verfahren zur Analyse der Schwefelverbindungen. Von *Verstraet.* Um Schwefelnatrium u. s. w. in Sodalaugen u. dergl zu bestimmen schlägt der Verf., statt des von Lestelle gegebenen Verfahrens (Fresenius, quant. Anal. 5. Aufl. 745) mit Silberlösung, die Anwendung einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd vor. Die Titration ist dann nach der Vorschrift von Pelouze (Mohr, Titrimethode 2. Aufl., 394) vorzunehmen. Handelt es sich um die Bestimmung des Schwefelnatriums, so löst man 9,737 Gr. *reines* Kupfer in 40 Gr. Salpetersäure, und fügt nach Verjagung der salpetrigen Dämpfe 180—200 Ammoniak hinzu und verdünnt die Lösung auf 1 Liter. Jeder CC. der Normal Kupferlösung entspricht dann 0,01 Gr. NaS. Etwa 10 Gr. der rohen Soda werden hierauf in 250 CC. Wasser gelöst und von der filtrirten Flüssigkeit 50 CC. zum Versuch abpipettirt. Man erhitzt diese Probe nach dem Zusatz von 25 30 Gr. Ammoniak in einem Kolben auf 50°—60° und lässt die Normal-Kupferlösung aus einer in $^1/_{10}$ CC. getheilten Bürette zufliessen. Um das Absetzen des Niederschlages zu erleichtern erhitzt man von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit. Gegen das Ende der Operation erscheinen schwarze, dann gelbe Wolken, die vom Boden des Kolbens aufsteigen und immer schwächer werden. Sobald die Wolken vollkommen verschwunden sind, färbt sich die Flüssigkeit durch einen weiteren Tropfen der Kupferlösung schwach bläulich und das ist das Anzeichen der Beendigung des Versuches.

Stellt man sich zugleich eine normale Schwefelnatriumlösung dar, so kann man, im Falle der Zusatz der Kupferlösung überschritten worden ist, durch Zurücktitriren den Fehler wieder gut machen.

(Comptes rendus 60, 348.)

Ueber ein vereinfachtes Verfahren die Alkalien quantitativ zu bestimmen. Von Dr. *Hugo Laspeyres.* Die Lösung, welche die Alkalien und alkalischen Erden als Chlormetalle enthält, wird auf gewöhnliche Weise mit

Ammoniak u. 1½fach kohlens. Ammoniak ausgefällt, das Filtrat eingedampft u. die Ammoniaksalze verjagt. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst u. Spuren von Baryt u. Kalk u. der grösste Theil der Magnesia durch eine conc. Lösung von oxalsaurem Ammoniak ausgefällt. Aus dem Filtrat werden die Ammoniaksalze durch Glühen entfernt und der Rückstand so lange in einem beinahe bedeckten Platintiegel gelinde erhitzt, als noch Dämpfe von Salzsäure fortgehen. Ganz zerlegt sich so das Chlormagnesium nicht zu unlöslicher Magnesia, eine geringe Menge bleibt noch bei den Alkalien. Wird der Rückstand jetzt mit Wasser behandelt, die Magnesia abfiltrirt, das Filtrat nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure im Platintiegel verdunstet und kaum bis zur schwachen Rothgluht erhitzt, so hat man ein in Wasser klar lösliches wägbares Gemenge von den Chloralkalien und der Spur Chlormagnesium. Das Kali wird dann wie gewöhnlich mit Platinchlorid ausgefällt und bestimmt. Das Filtrat wird, um Alkohol und Aether zu entfernen im Kolben zur Trockne gebracht, der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst, darauf der Kolben mit Wasserstoffgas gefüllt und verschlossen stehen gelassen. In einer halben oder ganzen Stunde ist alles in der Lösung befindliche Platin metallisch ausgeschieden, um aber ganz sicher zu gehen, füllt man das Kölbchen noch ein- oder zweimal mit neuem Wasserstoffgas lässt dieses einen Tag einwirken, filtrirt und bestimmt in der vom Platin abfiltrirten Lösung die Magnesia mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak. Die Menge von Chlornatrium wird durch Rechnung aus der Differenz gefunden. Enthält die zu untersuchende Substanz keine oder doch relativ eine so geringe Menge Magnesia, dass sie auf die gebräuchliche Weise vollständig abgeschieden werden kann, so bietet sich in der Reduction der Platinsalze ein bequemes Mittel dar, das Natron direct zu bestimmen. (Journ. f. pr. Ch. 94, 193.)

Ueber die Zusammensetzung und das specifische Gewicht der Manganerze. Von **Rammelsberg**. *Braunit.* Der Verf. hat verschiedene Proben dieses Minerals von Ilmenau analysirt und darin, abweichend von der Analyse Turner's, *gegen* 8% *Kieselsäure* und nur sehr kleine Mengen von Kalk und Baryt gefunden. Daraus würde sich die Formel $MnO(MnO_2,SiO_2)$ ergeben. Der Verf. glaubt aber, dass es angemessener ist den Braunit als eine isomorphe Mischung von Manganoxyd und Manganoxydulbisilikat anzusehen, welchem Letzteren die kleinen Mengen anderer Basen (CaO,BaO) zugehören: Mn_2O_3 und $MnO.SiO_2$, wobei also Mn das isomorphe Si vertritt. Von diesem Gesichtspunkt aus ist der Braunit von Ilmenau $(^7/_8Mn,^1/_8Si)_2O_3$ und der krystallisirte Braunit von St. Marcel $(Mn,Fe,Si)_2O_3$.

Im *Hausmannit* von Ilmenau fand der Verf. nur Bruchtheile eines Procentes von SiO_2 und BaO. Der Hausmannit von Filipstad enthielt nur 0,13% BaO, 0.14% CaO, 0,41% Mg. Bei beiden Mineralien entsprach der Gehalt an Sauerstoff, durch Titriren mit Jod ermittelt, genau der Formel MnO,Mn_2O_3.

Der Verf. theilt noch folgende Bestimmungen des *spec. Gew.* mit: MnO (künstlich dargestellt) = 5,091, $MnOMn_2O_3$ (künstliches) = 4,718, *Hausmannit* = 4,856, Mn_2O_3 (künstliches) = 4,325, *Braunit* = 4,752, *Manganit* = 4,335, *Pyrolusit* = 5,026.

(Monatsberichte d. berliner Akademie. 1865, 112.)

Kleinere Mittheilungen. Von *A. Geuther.*

a) *Ueber die Zersetzung des Braunsteins beim Glühen.* Braunstein in einem Flintenlauf bis zur Hellrothgluth erhitzt giebt, in Widerspruch mit den üblichen Angaben, nicht Manganoxyduloxyd sondern Manganoxydul.

b) *Die Verwandlung des fleischfarbenen gefällten Schwefelmangans in grünes Schwefelmangan* geht nicht allein beim Glühen in einer Retorte (Berzelius) vor sich, sondern auch wenn man die das gefällte Schwefelmangan enthaltende Flüssigkeit gefrieren lässt.

c) *Eine allgemein anwendbare Schwefelbestimmungsart bei org. Verbindungen.* Es wird ein an beiden Enden offenes Rohr von 2 Fuss Länge und etwas weniger weit als ein Verbrennungsrohr, zu etwa 8" mit einem Gemenge von 10 Th. trockner Soda u. 1 Th. Salpeter gefüllt und das Gemenge mit 2 Asbestpfropfen festgehalten, sodann wird vom leeren Ende die Verbindung in einem Röhrchen od. Schiffchen in das Rohr eingeführt und dem Asbest bis auf 5" genährt, dann ein neuer Asbestpfropfen eingeschoben, darauf eine 3" lange Schicht des Verbrennungsgemisches nebst einem Asbestpfropfen und zuletzt ein Kork mit einer Zuleitungsröhre eingesteckt. Dann wird das Rohr in einen Verbrennungsofen gelegt und nachdem das Gemisch schwach glüht (es darf nicht schmelzen) erst im Luftstrom dann im Sauerstoffstrom verbrannt. Dabei ist nöthig, dass man die leere od. mit Asbest erfüllte Stelle des Rohrs sehr stark glüht u. die Verbindung nicht rasch erwärmt. Die Röhre lässt sich durch Aufklopfen leicht wieder entleeren. Ist die Verbrennung etwas zu rasch gegangen, so dass sich etwas Schwefelkalium gebildet hat, und ist dies nicht durch den Sauerstoff wieder verbrannt worden, so bringt man diese gelbliche Masse mit Salpeter in einen Platintiegel und erhitzt bis sie vollkommen verbrannt ist. (Jenaische Zeitschrift f. Med. u. Naturw. 2, 127.)

Ueber die Abscheidung des Mangan's bei analytischen Arbeiten. Von Dr. *C. Rube.* Die mit kohlensaurem Natron etwas neutralisirte salzsaure Lösung wird mit überschüssigem, frisch bereitetem und auf nassem Wege dargestelltem Quecksilberoxyd versetzt und je nach der Menge des Mangan's immer bis anderthalb Stunden gekocht. Das Mangan wird dadurch zu Superoxyd oxydirt und zugleich mit allem Eisenoxyd und aller Thonerde ausgefällt, während Kalk und Magnesia gelöst bleiben. Der Niederschlag wird auf einem gewogenen Filtrum abfiltrit und nach dem Trocknen bei 100° ein Theil desselben in Salzsäure gelöst, das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff entfernt, dann Eisen, Mangan und Thonerde durch kohlensaures Natron ausgefällt und nach bekannten Methoden getrennt. Das von dem Quecksilberoxyd-Niederschlag getrennte Filtrat welches fast immer trüb von einem gebildeten basischen Quecksilbersalze ist, wird mit Salzsäure angesäuert und nach dem Entfernen des Quecksilbers mit Schwefelwasserstoff Kalk und Magnesia wie gewöhnlich bestimmt.

(Journ. f. pr. Ch. 94, 246.)

Ueber das Vorkommen von Cobalt und Nickel in den Fahlerzen. Von Dr. *Hilger* (Würzburg). Zur Analyse war 1) Aufschliessen mit Cl nicht gut anwendbar da sich etwas Co mit As und Sb verflüchtigte, auch nicht 2) mehrfach Schwefelkalium da stets geringe Mengen SbS_3 im Rückstand blieben und 3) am wenigstens Oxydation durch Cl in alkalischer Lösung. Es wurde das Erz daher mit 1 Th. Salpetersäure und 5 Th. Salzsäure in

einer Retorte erhitzt und Weinsäure vorgeschlagen um übergehendes Arsen- und Antimonchlorid aufzunehmen. Aus dem hierbei unlöslich bleibenden Niederschlag wurde AgCl mit NH_3 ausgezogen. Dann wurde aus der Lösung die überschüssige Säure verdampft, die Lösung mit Wasser und etwas Weinsäure wieder verdünnt und durch Schwefligesäure und darauf Schwefelwasserstoff alles Schwefelarsen gefällt. Die Schwefelmetalle wurden durch mehrfach Schwefelkalium, As und Sb mit saurem schwefligs. Kali getrennt und Sb als antimons. Antimonoxyd gewogen. Pb wurde als schwefelsaures Salz, Bi als $2BiO_3, BiCl_3$ und Cu als Oxyd abgeschieden. In der vom Niederschlag abgelaufnen Lösung wurde Fe mit chlors. Kali und HCl oxydirt und mit essigs. Natron, Co durch kohlens. Baryt gefällt und dann das Kobaltoxyd in dünner Schwefelsäure gelöst und nach mehrmaligem Lösen und Abdampfen als schwefelsaures Kobaltoxydul gewogen (diese Bestimmungen sind sehr genau). In der vom Kobaltniederschlag abgelaufnen Flüssigkeit wurde Zn mit kohlens. Natron gefällt (beim würtembergischen Fahlerz enthielt es Spuren von Ni). Der S wurde bei einer Bestimmung vollständig mit chlors. Kali und HCl und bei einer 2. durch Schmelzen des Erzes mit kohlens. Natron u. Salpeter oxydirt der Unterschied der Bestimmungen war im 1. Fall 0,121 im 2. 0,042.

Fahlerz v. Kaulsdorf (Thüring. Wld.) spec. G. = 4,8.

		berech. S-Mengen
S	= 28,34	
As	= 10,19	— 6,50
Bi	= 1,83 [1]	— 0,42
Sb	= 15,05	— 6,00
Cu	= 32,04	— 8,08
Pb	= 0,43	— 0,07
Ag	= 0,22	— 0,03
Fe	= 4,85	— 2,77
Zn	= 3,84	— 1,89
Co	= 2,95	— 1,58
	99,74	27,34

daher: CuS, AgS, FeS, CoS, PbS, ZnS : AsS_3, SbS_3, BiS_3 = 4 : 1;

Fahlerz aus dem würtemb. Schwarzwald.

		berech. S-Mengen
S	= 26,40	
Fe	= 6,40	— 3,66
Bi	= 4,55	— 1,05
Cu	= 33,83	— 8,53
Ag	= 1,37	— 0,20
As	= 6,98	— 4,46
Sb	= 14,72	— 5,86
Co	= 4,21	— 2,25
Ni	= Spuren	26,02
	98,46	

daher: FeS, CuS, AgS, CoS, NiS(Spuren) : AsS_3, BiS_3, SbS_3 = 4 : 1

(Pogg. Ann. 124, 500.)

Ueber die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Hippursäure in saurer Lösung[2]. Von Dr. *Max Herrmann*. Die Mischung von wässriger Hippursäure mit Natriumamalgam wurde durch Zufügung von Salzsäure

1) Vergl. Annivit in Rammelsberg's Mineralchemie.

2) Vergl. Otto d. Zeitschr. N. F. 1, 122.

stets sauer erhalten und eine starke Erhitzung vermieden. Die hierbei auftretenden Zersetzungsproducte sind folgende:

1) Benzylalkohol C_7H_8O. Durch Ausziehen der alkalisch gemachten Lösung mit Aether und Verdunsten des letztern erhält man ein öliges, schweres Liquidum, woraus jener Alkohol durch Destillation gewonnen wird. Die Ausbeute an diesem Alkohol bei Anwendung von verhältnissmässig weit geringeren Megen Natriumamalgam, als zur Gewinnung der gleichen Quantität desselben aus Benzoësäure erforderlich ist, ist so beträchtlich, dass bei der Leichtigkeit, womit derselbe vollständig zu Bittermandelöl sich oxydiren lässt, jenes Verhalten der Hippursäure zur Darstellung von reinem blausäurefreiem Bittermandelöl für den Handel vielleicht mit Vortheil benutzt werden könnte.

2) Die weisse, krystallinische Verbindung $C_{14}H_{14}O_2$, welche der Verf. auf gleiche Weise aus Benzoësäure erhielt (Ann. d. Ch. u. Ph. 132, 75). Sie ist in der harzigen Masse enthalten, welche nach dem Abdestilliren des Benzylalkohols zurück bleibt.

3) Eine schleimige, in Alkohol, Aether und Wasser lösliche Säure, welche nachdem obige mit Aether erschöpfte alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert ist, durch Aether ausgezogen werden kann. Der Verf. hält sie für Hippursäure + 4 At. Wasserstoff, aber es ist ihm nicht gelungen, Salze derselben darzustellen.

3) Glycocoll. Die mit Aether ausgezogene wässrige Lösung enthält nur noch Kochsalz und Glycocoll. (Ann. d. Ch. u. Ph. 133, 335).

Ueber die Einwirkung von Chloroform und Chlorpikrin auf essigsaures Kali. Von *H. Basset.* Erhitzt man 1 Molekül Chlorpikrin mit 9 Molekülen essigsaurem Kali und Alkohol im zugeschmolzenen Rohr, so findet sehr leicht schon bei 100° eine völlige Zersetzung statt. Neben Chlorkalium u. saurem essigsaurem Kali bilden sich salpetrigsaures und kohlensaures Kali und Essigäther. Man hat:

$$C(NO_2)Cl_3 + 9C_2H_3KO_2 + 3C_2H_6O = 3KCl + NKO_2 + K_2CO_3$$
$$+ 3C_2H_3(C_2H_5)O_2 + 3C_4H_7KO_4.$$

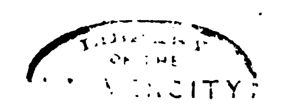
Chloroform wird von essigsaurem Kali und Alkohol erst bei 126° zerlegt. Beim Oeffnen der Röhre entwich etwas CO, es hatte sich KCl abgeschieden, und die Flüssigkeit enthielt daneben ameisensaures und saures essigsaures Kali und Essigäther:

$$CHCl_3 + 6C_2H_3KO_2 + 2C_2H_6O = 3KCl + CHKO_2 + 2C_2H_3(C_2H_5)O_2 + 2C_4H_7KO_4.$$

Erhitzt man ein Gemenge von 1 Thl. *Chlorpikrin* und 3 Thl. *Anilin* auf 145°, so findet eine heftige Zersetzung statt. Es entweicht viel Stickstoff und Wasser zieht aus dem Rückstand einen rothen Farbstoff aus, dem von Hofmann aus CCl_4 erhaltenen, sehr ähnlich. Gleichzeitig ist in dem wässrigen Auszug salzsaures *Carbotriphenyltriamin* enthalten.

Ueber die Einwirkung des KCy auf Chlorpikrin wird der Verf. später berichten. C = 12; O = 16. (Journ. of the chem. soc. [2]. 3, 31.)

Ueber die Analyse von Gasen auf gewichtsanalytischem Wege. Von *R. Fresenius.* Um bei der Analyse von Mineralwassern die Quantität des Sumpfgases zu bestimmen fängt der Verf. das Gas über ausgekochter Kalilauge auf, verbrennt den Kohlenwasserstoff mit Hülfe von Kupferoxyd u.



wägt die erzeugte Kohlensäure und das Wasser. Der Apparat dessen sich der Verf. dazu bedient ist im Wesenlichen der bei Elementaranalysen übliche. Das abgemessene Gasvolumen wird mit Hülfe eines Aspirators und eines Luftstromes, nachdem es vorher getrocknet ist, über glühendes grobkörniges Kupferoxyd geleitet, das gebildete Wasser durch die Zunahme eines Chlorcalciumrohres und die Kohlensäure durch die Zunahme eines mit Natronkalk gefüllten Rohres bestimmt. Der Verf. empfiehlt diese Methode auch für technische Zwecke namentlich zur Bestimmung der Kohlensäure wie des gesammten Kohlenstoffs und Wasserstoffs, welche Generatorgase, Gichtgase u. s. w. in verbrennlichem Zustande enthalten.

(Zeitschr. f. anal. Ch. III, 339)[1].

Ueber citronensaures Wismuthoxyd-Ammoniak. Von *N. Gray Bartlett.* Vor einigen Jahren wurde als Liquor Bismuthi (Schacht) ein Medicament in den Handel gebracht, das nach einer qualitativen Analyse von Tichbourne (Lond. Pharm. Journ. Jan. 1. 1864) aus Ammoniak, Wismuthoxyd und Citronensäure zusammengesetzt war. Dasselbe lässt sich nach dem Verf. am besten darstellen, wenn man getrocknetes citronensaures Wismuthoxyd (durch Fällung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit citronensaurem Kali erhalten, mit Wasser zu einem dicken Brei anrührt und unter fortwährendem Umrühren so lange Ammoniak zugiebt bis alles Salz gelöst ist, wobei ein Ueberschuss an Ammoniak jedoch zu vermeiden ist. Die Lösung wird auf Glasscheiben gestrichen und an der Luft eingetrocknet. Das citronensaure Wismuthoxyd-Ammoniak hinterbleibt dann in glänzenden, weissen, halbdurchsichtigen Rinden, nicht im mindesten zerfliesslich, in Wasser leicht löslich. Die Lösung des Salzes kann nicht abgedampft werden, es scheidet sich ein Niederschlag ab, der wahrscheinlich durch ein Entweichen von Ammoniak bewirkt wird. Die wässrige Lösung des Doppelsalzes zersetzt sich mit der Zeit, durch Zusatz von wenig Alkohol und Ammoniak, wie es die officinelle Vorschrift verlangt, wird dieser Zersetzung vorgebeugt. Die Zusammensetzung des Doppelsalzes ergab sich zu $C_{12}H_5O_{11}.BiO_3.NH_4O+5HO$. Da die wässrige Lösung desselben nur einen geringen Geschmack besitzt und durch Wasser nicht getrübt wird, so dürfte es in der Medicin mit Vortheil anstatt des basisch-salpetersauren Wismuthoxyds angewendet werden.

(American Journal of pharm. Jan. 1865.)

Ueber die chemische Constitution von Guignet's Grün. Von *Scheurer-Kestner.* Da die chemische Zusammensetzung von Guignet's Grün[2]) noch immer nicht fest bestimmt und besonders die Frage noch nicht entschieden war, ob es eine bestimmte Menge Borsäure enthalte oder nicht, hat der Verf. es von Neuem analysirt. Die Zusammensetzung der mit siedendem Wasser gewaschenen und bei 105°—110° getrockneten Substanz war:

1) In Betreff der Einzelheiten der Ausführung und der dabei nöthigen Vorsichtsmassregeln müssen wir auf die Originalabhandlung und die dazu gehörende Abbildung verweisen.

2) Durch Erhitzen von 1 Th. zweifach chromsaurem Kali mit 3 Th. Borsäure und Behandeln des Products mit Wasser dargestellt (Guignet Rep. de Ch. pure 1, 198).

	I.	II.
Chromoxyd	78,0	78,9
Wasser	13,8	13,9
Borsäure	6,7	6,0
Kali	1,2	1,1
	99,7	99,9

Eine bestimmte Menge von Borsäure und borsaurem Kali wiedersteht also der Einwirkung des siedenden Wassers. Durch mehrstündiges Kochen mit Natronlauge wird die freie Borsäure aber nicht das borsaure Kali entfernt.

Um die Borsäure vollständig zu entfernen wurde die Farbe mit Flusssäure behandelt, aber da es schwirig war selbst durch oft wiederholtes Waschen alle Flusssäure zu entfernen, musste das borsaure Kali zuerst mit Schwefelsäure zersetzt und die frei gemachte Borsäure mit Natronlauge entfernt werden. Das auf diese Weise erhaltene Chromoxydhydrat war völlig frei von Bor und hatte die ursprüngliche Farbe beibehalten. Getrocknet bei 105°—110° besass es die Zusammensetzung $Cr^8H^6\Theta^9$ $\left(\begin{matrix}2Cr^4\\H^6\end{matrix}\right\}\Theta^9\Big)$. Daraus folgt, dass der Borsäure-Gehalt nur zufällig ist, und dass das vollständig gereinigte Product nur aus Chromoxydhydrat besteht. Die Stärke aber, mit welcher dies Hydrat die Borsäure zurückhält scheint anzudeuten, dass anfänglich die Bildung von borsaurem Chromoxyd statt findet und dieses später durch das Wasser zersetzt werde, wie auch schon Guignet vermuthet hat.

Wenn 1 Th. saures chromsaures Kali mit 3 Th. Borsäure geglüht wird, so entweicht alles von der Borsäure stammende Wasser und man erhält eine grüne poröse wasserfreie Masse. Wird diese mit Wasser zusammengebracht so findet eine bedeutende Temperaturerhöhung statt, hervorgerufen durch die Bildung von Chromoxydhydrat und die Zersetzung des borsauren Salzes. Das durch Glühen erhaltene Product zeigt schon die characteristische Farbe von Guignet's Grün, beim Schmelzen in starker Rothglühhitze verliert es diese und nimmt ohne bemerkbare Gewichtsverminderung das olivengrüne Ansehen des wasserfreien Chromoxyds an. Die Reaction des sauren chromsauren Kali's auf die Borsäure lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$8(Bo^2\Theta^3,3H^2\Theta)+K^2Cr^2\Theta^4,Cr^2\Theta^3=Cr^4\Theta^3,6Bo^2\Theta^3+K^2\Theta,2Bo^2\Theta^3$$
$$+24H^2\Theta+3\Theta.$$

(Bull. de la soc. chim. 1865, 23.)

Ueber die arsenikhaltige Salzsäure des Handels. Von *Aug. Houzeau.* Um zu entscheiden, ob das Arsenik in der käuflichen Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur als Chlorarsen oder arsenige Säure enthalten sei, liess der Verf. die Säure in concentrirtem und verdünntem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raum über geschmolzenem Natron verdunsten. Der Rückstand enthielt niemals Spuren von Arsenik. Dasselbe Resultat ergab sich beim Verdunsten einer Salzsäure, in der eine abgewogene Menge arseniger Säure aufgelöst worden war. Diese Thatsache, die noch durch die viel leichtere Löslichkeit der arsenigen Salzsäure in Salzsäure, als in Wasser unterstützt wird, scheint zu beweisen, dass dieselbe in Berührung mit Salzsäure sofort in Chlorarsen verwandelt wird.

Die Reinigung der arsenikhaltigen Säure gelingt am raschesten und

sichersten durch Ueberführung des Chlorarsen's in Arsensäure mit Chlor oder chlorsaurem Kali, nur muss die Destillation, um eine Reduction der Arsensäure durch die siedende Salzsäure zu verhindern, immer bei Gegenwart eines Ueberschusses von Chlor vorgenommen werden. Um eine verdünnte arsenikfreie Säure zu erhalten, braucht man die käufliche Säure nur so lange kochen zu lassen, bis ein Drittel derselben verdunstet ist. Der Rückstand ist dann arsenfrei. Zur Darstellung der reinen rauchenden Säure erhitzt der Verf. die käufliche Säure mit gepulvertem chlorsaurem Kali (0,1 Grm. auf 1 Litre) und leitet das sich entwickelnde Gas, um es von Chlor zu befreien zuerst durch eine weite mit Kupferspänen gefüllte Röhre und dann in Wasser.

Wenn der Versuch gut geleitet wird, enthält die so gewonnene Säure weder Arsenik noch Chlor. (Bull. de soc. chim. 1865, 19.)

Ueber die Bildung des Pyridins aus Naphtalin. Von *H. Perkin.* Azodinaphtyldiamin $(C_{10}H_7)_2HN_3$ giebt mit freiwerdendem Wasserstoff unter andern Producten auch *Pyridin.* Das Platindoppelsalz dieser Base wurde analysirt. Es hatte die Zusammensetzung und Eigenschaften des mit Pyridin aus Dippel'schem Oele dargestellten Platinsalzes.

(Journ. of the chim. soc. [2]. 3, 9.)

Ueber die Siedepunkte der isomeren Aether der Fettsäurereihe. Von *J. A. Wanklyn.* Nach Kopp's Regel müssten isomere Aether einen gleichen Siedepunkt zeigen, doch fand der Verf. den Siedepunkt des *valeriansauren Aethyls* zu 133° [1]) und den des *essigsauren Amyls* zu 140° [2]). Von dieser Regel giebt es aber auch ausserdem viel Ausnahmen, wie z. B. bei den Glykolen. (Journ. of the chem. soc. [2] 3, 30.)

Ueber die Nachweisung von Sublimat im Calomel. Von *H. Bonnewyn.* Reiner Calomel auf einer sorgfältig gereinigten und blank geputzten eisernen Messerklinge mit einigen Tropfen Alkohol oder Aether benetzt, verändert die Klinge selbst beim Reiben nicht. Ist dem Calomel aber eine äusserst geringe Menge ($^1/_{50000}$) Sublimat beigemischt, so bildet sich auf der Klinge ein tief schwarzer Fleck, der erst nach längerem Reiben gegen einen harten Körper wieder verschwindet. Diese Reaction ist so empfindlich, rasch und characteristisch, dass sie allen andern vorzuziehen ist.

(Arch. d. Pharm. 121, 52 aus Journ. de la soc. d. sciences méd. et nat. de Bruxelles.)

1) 133°—134° (Berthelot).
2) 178,3—137,9 bei 744,8 MM. (Kopp). B.

Bemerkung zu der Abhandlung von E. Sonstadt (d. Z. Heft 10, 316.)

E. F. Anthon hat schon 1837 (Ann. Chem. Pharm. 24, 308) das wolframsaure Natron zur Trennung des Kalkes (und der Thonerde) von der Magnesia empfohlen. B.

Ueber einige Salze des Tetraäthylammoniumoxyds[1])

Von Dr. *Alex. Claussen.*

(Journ. f. pr. Ch. 93, 446.)

1) *Wolframsaures Tetraäthylammonium*, wird erhalten durch Erwärmen einer Lösung des Oxydhydrats mit überschüssiger frisch gefällter Wolframsäure. Krystallinisches weissliches Salz, welches in Wasser leicht löslich ist und aus der Luft langsam Feuchtigkeit anzieht. Seine Lösung reagirt schwach sauer. Die Analyse ergab die Formel $(C_4H_5)_4NO,2WoO_3$. Beim Erhitzen des Salzes treten höchst widrig riechende Zersetzungsproducte auf, unter denen kein Aldehyd resp. Essigsäure nachgewiesen werden konnte. Die Wolframsäure wurde nur unmerklich reducirt.

2) *Molybdänsaures Tetraäthylammonium.* Die Lösung des Oxydhydrats wurde mit frisch gefällter Molybdänsäure im Wasserbade erwärmt, dann das Ganze langsam zur Trockne verdunstet und das Salz mit Wasser ausgezogen. Weisses, deutlich krystallinisches, sehr zerfliessliches, in Alkohol schwer lösliches, stark sauer reagirendes Salz von der Zusammensetzung $(C_4H_5)_4NO,2MoO_3+3HO$, welches sich beim Erhitzen wie das wolframsaure Salz verhielt.

3) *Zinnsaures Tetraäthylammonium* wurde mit frisch gefällter Zinnsäure auf dieselbe Weise wie das molybdänsaure Salz dargestellt. Es krystallisirt in farblosen, das Licht stark brechenden Quadratoctaëdern, die in Wasser und Alkohol vollständig unlöslich sind. Es scheinen sich Salze von verschiedener Zusammensetzung bilden zu können, welche sich als saure Salze mit einem oder mehreren Atomen Wasser betrachten lassen. Der Verf. hat 2 Salze analysirt, welche er bei verschiedenen Operationen erhielt und giebt dafür die Formeln $(C_4H_5)_4NO,5SnO_2+SnO_2$, HO und $(C_4H_5)_4NO$, $5SnO_2+2SnO_2$,HO. Beim Erhitzen verhalten sie sich, wie die beiden oben beschriebenen Salze. Die Zinnsäure wird nicht merklich reducirt.

4) *Neutrales chromsaures Tetraäthylammonium* wurde durch Zersetzung von frisch gefälltem chromsaurem Silber mit Tetraäthylammoniumjodid dargestellt. Es blieb beim Verdunsten im Exsiccator als dunkel gefärbte syrupartige Masse zurück. Die von Breslauer (in dessen Inaugural-Dissertation) beschriebenen Krystalle konnte der Verf. nicht erhalten. Das Salz war nach der Formel $(C_4H_5)_4NO,CrO_3$ zusammengesetzt. Es ist in Wasser und Alkohol

1) Die den Formeln zu Grunde gelegten Atomgewichte sind: C=6. O=8, Wo=93,4, Mo=46, Sn=58, Cr=26,24, As=75, Sb=122,34.

leicht, in Aether nicht löslich und liefert beim Erhitzen Aldehyd, Aethylen u. s. w. und vielleicht Essigsäure unter Zurücklassung von Chromoxyd.

5) *Saures chromsaures Tetraäthylammonium.* Dieses Salz, welches Breslauer durch Zersetzung des neutralen Salzes mit Schwefelsäure erhielt, entsteht auch wenn das Oxydhydrat mit einer concentrirten Lösung von Chromsäure vermischt wird. Die dabei sich abscheidende dunkle, ölartige Flüssigkeit liefert nach dem Auflösen in Wasser beim Verdunsten dunkel gefärbte, säulenförmige Krystalle von der Zusammensetzung $(C_4H_5)_4NO,2CrO_3$. Das Salz zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, besonders wenn ihm noch überschüssige Chromsäure beigemengt ist. Es färbt sich grün und der Geruch nach Essigsäure tritt auf. Beim Erhitzen für sich zersetzt es sich unter heftiger Explosion, mit Sand und Glaspulver gemengt und erhitzt liefert es Essigsäure.

6) *Arsensaures Tetraäthylammonium* wurde durch Neutralisiren des Oxydhydrats mit Arsensäure und Verdunsten dargestellt. Kleine, säulenförmige weisse Krystalle, die weich, wie Wachs sind, bei 45^0 schmelzen und bei 100^0 anfangen sich zu zersetzen. Bei stärkerm Erhitzen tritt der Geruch nach Aldehyd auf und das Salz verflüchtigt sich vollständig ohne Abscheidung von Kohle u. ohne Bildung von metallischem Arsen. Die Analyse ergab die Formel $(C_4H_5)_4NO,AsO_5$.

7) *Antimonsaures Tetraäthylammonium* wurde wie das molybdänsaure und zinnsaure Salz dargestellt. Beim Verdunsten über Schwefelsäure schied sich ein weisslich aussehendes, deutlich krystallinisches, äusserst zerfliessliches, alkalisch reagirendes Salz ab, für welches die Analyse die Formel $2((C_4H_5)_4NO),SbO_5$ ergab, das Salz lässt sich nicht durch Zersetzung von atimonsaurem Silber mit Tetraäthylammoniumjodid darstellen, weil die beiden Körper nicht auf einander einwirken. Wird das Salz auf 200^0—250^0 erhitzt, so tritt der Geruch nach Alkohol auf, bei stärkerem Erhitzen bildet sich Aldehyd.

8) *Uebermangansaures Tetraäthylammonium.* Durch directes Zusammenbringen von freier Uebermangansäure mit dem Oxydhydrat lässt sich das Salz nicht darstellen, ebenso wenig durch Zusatz einer Lösung des Jodid's zu in Wasser suspendirtem übermangansaurem Silber. Es findet allerdings sofort wechselseitige Zersetzung statt aber das gebildete Salz fängt sofort an, sich zu zersetzen unter Entwicklung von Gasen, die nach Aldehyd riechen. Erwärmt man das Gemisch, so sublimirt bei 80^0—90^0 Jodoform. Der Verf. hat sich überzeugt, dass das Tetraäthylammoniumjodür weder für sich noch mit überschüssigem Jod erhitzt Jodoform liefert [1]).

1) Um das Jod in organischen Verbindungen genau zu bestimmen,

9) *Chlorsaures Tetraäthylammonium.* Dieses Salz zersetzt sich ebenfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur unter reichlicher Chlorentwicklung, weshalb seine Zusammensetzung nicht ermittelt werden konnte. Der trocknen Destillation unterworfen zersetzt es sich unter heftiger Explosion.

Ueber die Nitrosubstitutionsproducte des Naphtalins und die davon derivirenden Basen.

Von *E. Lautemann* u. *A. A. d'Aguiar.*

(Bull. de la soc. chim. 1865 Avril, 256.)

Conc. Salpetersäure verwandelt das Naphtalin sehr schwierig in Trinitronaphtalin, selbst wenn man die Einwirkung viel länger als Laurent angiebt, fortdauern lässt entsteht nur Dinitronaphtalin. Um die Trinitroverbindung zu erhalten, wurde Naphtalin mit rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen übergossen und das Gemisch 12—14 Tage am umgekehrten Liebig'schen Kühler im Sieden gehalten, dann mit Wasser gefällt, filtrirt, ausgewaschen, getrocknet und mehrmals mit Aether behandelt, um eine harzige Substanz zu entfernen. Der Rückstand wurde durch 2 oder 3 maliges Behandeln mit siedendem Alkohol vollständig gereinigt.

Trinitronaphtalin $C_{10}H_5(NO_2)_3$ krystallisirt in kleinen monoklinen Prismen, ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Aether u. kaltem Alkohol, schwer löslich in heissem Alkohol. In rauch. Salpetersäure löst es sich leicht und wird aus dieser Lösung durch Wasser in Flocken gefällt. Beim Erhitzen verknistert es, schmilzt bei 214°, sublimirt theilweise und verpufft bei stärkerm Erhitzen. Concentrirte Kalilauge und alkoholisches Ammoniak färben es roth, dann schwarz. — Als Nebenproduct bei der Darstellung dieser Verbindung erhält man stets das *Dinitronaphtalin* $C_{10}H_6(NO_2)_2$, welches in siedendem Alkohol und Aether schwierig, aber leichter als Trinitronaphtalin löslich ist, sich leicht in conc. Salpetersäure, in siedender Essigsäure und in Terpentinöl löst, daraus in gelblichen Nadeln krystallisirt und bei 210° schmilzt. Diese Verbindung ist identisch mit Laurent's Nitronaphtalise. Die beiden von Laurent und

---

empfielt der Verf. nach dem Glühen mit Kalk über die Masse mehrere Stunden Kohlensäure zu leiten, dann mit Wasser zu erwärmen, abzufiltriren und aus dem Filtrat nach vorsichtigem Neutralisiren mit Salpetersäure das Jod wie gewöhnlich als Jodsilber zu fällen. Auf diese Weise wird die zu starke Erwärmung der Masse u. das freiwerden von Jod vollständig vermieden.

Marignac beschriebenen isomeren Modificationen konnten die Verf. nicht erhalten, sie vermuthen, dass diese nur unreines Dinitronaphtalin waren.

Wird das Trinitronaphtalin in verschlossenen Gefässen mit rauchender Salpetersäure 4 Tage lang auf 100° erhitzt, so verwandelt es sich in *Tetranitronaphtalin* $C_{10}H_4(NO_2)_4$ welches aus Alkohol in sehr langen zarten, biegsamen, sehr leichten, dem Asbest ähnlichen Nadeln krystallisirt, die bei 200° schmelzen, beim vorsichtigen Erhitzen ein geringes weisses, sich rasch bräunendes Sublimat geben und stärker erhitzt verpuffen.

Mit Jodphosphor und etwas Wasser liefert das Trinitronaphtalin unter Erwärmung und Entwicklung von Jodwasserstoff *Naphtaltriammoniumjodür* $N_3\left\{\begin{matrix}C_{10}H_5\\H_3\\H_3\end{matrix}\right.,3HJ$, welches aus der heiss filtrirten wässrigen Lösung in glänzenden, weissen, durchsichtigen Nadeln krystallisirt. In neutraler Lösung oder bei Gegenwart einer kleinen Menge von Jodwasserstoff oxydirt es sich leicht, ein Ueberschuss dieser Säure verhindert die Oxydation und befördert die Krystallisation, weshalb bei der Darstellung fast doppelt so viel Jodphosphor angewandt werden muss, als die Theorie verlangt. Wird es anderthalb Stunden auf 70°—80° erhitzt, so verliert es genau ein Molecül Jodwasserstoffsäure, bei 100°—120° färbt es sich zuerst grün, dann roth; bei noch höherer Temperatur zersetzt es sich vollständig unter Abgabe von JH und J und liefert ein weisses Sublimat neben einem braunen Oel. Im zerstreuten Licht werden die Krystalle nach und nach braun, im directen Sonnenlicht sehr rasch schwarz. Eisenchlorid, Chromsäure und Chlorkalk geben röthliche, rasch sich schwärzende Niederschläge. Höllenstein, essigsaures Blei u. Platinchlorid werden bei mässiger Wärme durch das Jodür zu Metall reducirt. Kaustisches Kali fällt aus der wässrigen Lösung eine weisse, ölige, in Aether lösliche, schwach alkalisch reagirende und leicht oxydirbare Verbindung, welche möglicher Weise die freie Base ist.

Das *schwefelsaure Salz*, durch Behandeln des Jodürs mit verdünnter Schwefelsäure bei höchstens 60° erhalten, krystallisirt in langen, nadelförmigen, seidenartigen Krystallen, die sich feucht leicht oxydiren, aber gereinigt und getrocknet beständig sind. Die Analyse ergab die Formel $C_{10}H_{11}N_3,2SH_2O_4$ [1]). Gegen oxydirende Sub-

---

1) Die Verf. schreiben die Formel dieses Salzes: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{14}N_3\\SO_2\\SO_2\\H\end{matrix}\right\}O_4$, ab-

stanzen, Kalilauge und Ammoniak verhält sich dieses Salz wie das Jodür, beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung von schwefliger Säure.

Das *Clorür* wird durch Auflösen des Sulfat's in rauchender Salzsäure und genaues Ausfällen mit Chlorbarium erhalten. Die filtrirte Lösung liefert neben Schwefelsäure, Krystalle, die dem Jodür gleichen.

Das Tetranitronaphtalin liefert bei gleicher Behandlung mit Jodphosphor und Wasser gelbliche, glänzende Krystallblättchen von *Naphtaltetrammoniumjodür* $\left.\begin{matrix}C_{10}H_4\\H_8\end{matrix}\right\}N_4,4HJ$, die in Wasser und Alkohol löslich sind und im trocknen Zustande unter sonst gleichen Umständen sich weniger leicht als das Jodür der dreiatomigen Base zu zersetzen scheinen. Beim Erhitzen entwickelt es Jodwasserstoff, darauf Jod und zersetzt sich schliesslich vollständig. Am Lichte schwärzt es sich und verhält sich gegen Reagentien ähnlich wie das oben beschriebene Jodür.

Ueber das Cocaïn[1]).

Von *W. Lossen.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 133, 351.)

Die Gewinnung des Cocaïns ist bereits früher beschrieben. Zur Reinigung des so erhaltenen rohen Cocaïns liess der Verf. die salzsaure Lösung durch Pergamentpapier diffundiren, fällte dann mit kohlensaurem Natron die freie Base und krystallisirte diese aus Alkohol um. Nach Niemann ist das Cocaïn nach der Formel $C_{16}H_{20}NO_4$ zusammengesetzt. Der Verf. berechnet aus seinen Analysen die Formel $C_{17}H_{21}NO_4$, mit welcher auch die von Niemann erhaltenen Zahlen besser als mit $C_{16}H_{20}NO_4$ übereinstimmen. Das Cocaïn krystallisirt in 4—6 seitigen, dem monoklinischen System angehörenden Prismen.

---

geleitet vom Typus $\left.\begin{matrix}(NH_4)_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$, in welchem 4 Wasserstoffatome durch zweimal SO_2 ersetzt sind und das eine freie Wasserstoffatom noch durch ein einatomiges Radical vertretbar ist.

1) Wir führen nur die neuen Beobachtungen des Verf.'s an und verweisen im Uebrigen auf die Arbeit von Niemann (Inauguraldissertation Göttingen 1860, Jahresbericht 1860, 365) und die Notiz von Wöhler (Ann. d. Ch. u. Ph. 121, 372). F.

Salzsaures Cocaïn $C_{17}H_{21}NO_4,HCl$ krystallisirt beim Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure in wasserhellen, kurzen, linealförmigen, am Ende gerade abgestumpften Prismen. Die Lösung giebt mit Platinchlorid einen flockigen, weissgelben Niederschlag, der aus heisser verd. Salzsäure in mikroskopischen, dünnen rhombischen Blättchen krystallisirt. Die Analyse ergab die Formel $C_{17}H_{21}NO_4,HCl,PtCl_2$. Mit Goldchlorid entsteht ein hellgelber, nach dem Trocknen schwefelgelber Niederschlag von $C_{17}H_{21}NO_4,HClAuCl_3$.

Oxalsaures Cocaïn krystallisirt ziemlich rasch in undeutlichen Krystallen aus einer Lösung der Base in Oxalsäure. Ein *saures Salz* $C_{17}H_{21}NO_4,C_2H_2O_4$ krystallisirt auf Zusatz von wasserfreiem Aether zu einer Lösung von entwässerter Oxalsäure und Cocaïn in absolutem Alkohol in sehr zarten federartigen Krystallen, die etwas über 100° schmelzen und sich dabei unter Bildung von Benzoësäure zersetzen.

Essigsaures Cocaïn. Niemann giebt an, dass dieses Salz leicht krystallisire, der Verf. fand aber, dass die Lösung des Cocaïns in Essigsäure beim Verdunsten die reine Base hinterlässt.

Dampft man Cocaïn mit überschüssiger starker Salzsäure ein, so krystallisirt aus der Lösung Benzoësäure aus und die Mutterlauge enthält salzsaures Ecgonin, führt man die Zersetzung aber in zugeschmolzenen Röhren bei 100° aus, so entweicht beim Oeffnen derselben ein mit grüner Flamme brennendes Gas u. es scheidet sich neben Benzoësäure noch Benzoësäure-Methyläther ab. Auch bei der Zersetzung des Alkaloid's mit verd. Schwefelsäure tritt dieser Aether auf. Die Zersetzung des Cocaïns erfolgt demnach nach der Gleichung

$$C_{17}H_{21}NO_4 + 2H_2O = C_9H_{15}NO_3 + C_7H_6O_2 + CH_4O$$

und der Methylalkohol verbindet sich mit der Benzoësäure und bei Anwendung von Salzsäure auch theilweise mit dieser zu den entsprechenden Aethern.

Zur Darstellung des Ecgonins wird Cocaïn mit conc. Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzt, die durch Schütteln mit Aether von Benzoësäure und Benzoësäure-Methyläther befreite Flüssigkeit darauf zur Trockne verdunstet und mit absolutem Alkohol gewaschen. Das darin unlösliche salzsaure Salz wird mit Silberoxyd zersetzt, das Filtrat verdunstet und die rückständige freie Base aus Alkohol umkrystallisirt. Die Analyse ergab die Formel $C_9H_{15}NO_3 + H_2O$. Das Krystallwasser entweicht erst zwischen 120° und 130°. Das wasserhaltige Ecgonin krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glasglänzenden, monoklinischen Prismen von schwach süsslich-bitterem Geschmack, ist leicht löslich in Wasser, weniger in absolutem Alkohol und unlöslich in Aether. Die

Lösungen reagiren neutral. Wasserfrei schmilzt es bei ungefähr 198° unter Bräunung und theilweiser Zersetzung.

Das *Platindoppelsalz* $C_9H_{15}NO_3$,HCl,$PtCl_2$ ist in Wasser leicht löslich, wird aber durch Alkohol gefällt, entweder in gelben Flocken, oder bei vorsichtigem Zusatz in langen, orangerothen Spiessen.

Die wässrige Lösung der Base wird gefällt durch Phosphormolybdänsäure: gelblich weiss, voluminös; Goldchlorid: goldgelb, in Alkohol löslich; Jod in Jodkalium: kermesbraun, in Alkohol löslich; nicht gefällt durch Sublimat, Zinnchlorür, Platinchlorid, Pikrinsäure, Gerbsäure, neutrales und basisch-essigsaures Blei.

Bei der Darstellung des Ecgonins tritt noch ein anderer stickstoffhaltiger Körper als Nebenproduct auf, dessen salzsaures Salz in absolutem Alkohol leicht löslich ist und dadurch vom salzsauren Ecgonin getrennt werden kann. Auch die freie Base ist in Alkohol viel leichter löslich als das Ecgonin und krystallisirt in ziemlich grossen über Schwefelsäure verwitternden Krystallen, die der Verf. indess bis jetzt noch nicht genauer untersucht hat.

Das Cocaïn kann in Folge seiner Zersetzung als Benzol-Methyl-Ecgonin betrachtet werden. Der Verf. versuchte deshalb es aus dem Ecgonin wieder darzustellen, aber beim Erhitzen des Ecgonins mit einer alkoholischen Jodmethyl-Lösung auf 100° bildete sich kein Methyl-Ecgonin sondern jodwasserstoffsaures Ecgonin [1]).

Ueber das Verhalten des Acroleïns gegen Salzsäure und Zink.

Von *E. Linnemann.*

Der Verf. hat bereits früher (diese Zeitscht. N. F. I, 93) mitgetheilt. Dass dass Acroleïn durch die Wirkung von Zink u. Salzsäure in ein Gemenge von Aethyl- und Propylalkohol übergeführt wird und dass gleichzeitig ein Körper $C_6H_{10}O_2$ entsteht. Die letztere Verbindung ist in Wasser unlöslich und umhüllt das Zink, so dass sehr bald die Einwirkung der Säure aufhört. Um diesen Uebelstand zu beseitigen, wurde Aether hinzugesetzt, der diese Verbindung löste. Da eine Trennung der beiden gebildeten Alkohole

1) Indem der Verf. auf die Verschiedenheit des Cocaïns von dem so ähnlich zusammengesetzten Atropin aufmerksam macht, erwähnt er, dass die von ihm durch Zersetzung des Atropin's mit Salzsäure erhaltene Säure kein homogener Körper, sondern ein Gemisch verschiedener Säuren ist, von denen bis jetzt 3 isolirt wurden. Für 2 derselben führt die Analyse zu der Formel $C_9H_8O_2$ von denen eine identisch mit Kraut's Atropasäure sein wird. Die dritte Säure scheint $C_9H_{10}O_3$ zu sein.

durch Destillation nicht gelang, führte der Verf. das zwischen 82°—93° siedende Gemenge durch Destillation mit wässriger Jodwasserstoffsäure in die Jodüre über und trennte diese dadurch, dass er sie in weingeistiger Lösung so lange mit Quecksilber schüttelte, bis sich keine Krystallschüppchen von Zinin's Quecksilberallyljodid $C_3H_5Hg_2J$ mehr bildeten. Diese Verbindung bildete nach dem Umkrystallisiren silberglänzende Schüppchen und lieferte mit Weingeist zu einem dicken Brei angerührt bei der Destillation mit der berechneten Menge Jod reines farbloses Jodallyl, dessen Siedepunct der Verf. bei 101° — 102° fand und dessen spec. Gew. bei 14° 1,839 betrug[1]). Aus der von der Quecksilberverbindung abfiltrirten weingeistigen Lösung schied Wasser das bei 89°—90° siedende Isopropyljodür ab.

Das dritte Product der Einwirkung ist der Quantität nach eigentlich das Hauptproduct. Nachdem der Aether der es gelöst enthielt, verdunstet war, wurde der Rückstand so lange destillirt, bis die Flüssigkeit ohne alle Zersetzung überging. Bei der fractionirten Destillation ging zuerst Allylalkohol über. Ein constanter Siedepunct konnte nicht beobachtet werden. Das zwischen 160°—180° aufgefangene Destillat hatte die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_2$. Diese Verbindung steht demnach in demselben Verhältniss zum Acroleïn, wie das Pinakon zum Aceton, weshalb der Verf. sie „*Acropinakon*" nennt. Sie ist frisch destillirt farblos, färbt sich aber an der Luft braun, riecht campherartig und hat bei 17° das spec. Gew. 0,99.

(Ann. d. Ch. u. Ph. Suppl. 8, 257.)

Ueber das Xylylsulfhydrat.

Von *H. Yssel de Schepper.*

Dieser Körper wird durch Reduction des Chlorids der Xylolschwefelsäure in derselben Weise gebildet, wie das von Vogt entdeckte Phenylsulfhydrat C_6H_6S aus dem Chlorid der Benzolschwe-

1) Der Verf. hat sich überzeugt, dass dies Jodallyl trotz seines etwas höher gefundenen Siedepunctes und spec. Gewichtes identisch mit dem aus Glycerin dargestellten ist.. Die Abweichung rührt daher, dass das nach Berthelot's Methode bereitete Jodallyl stets mit Isopropyljodür verunreinigt ist, welches sich durch die Einwirkung der gleichzeitig auftretenden Jodwasserstoffsäure auf das Jodallyl bildet und durch einfache Destillation nicht zu entfernen ist. Der Verf. findet ferner die Angabe von Woeikoff (diese Zeitschr. 7, 143) dass das Jodallyl durch fein zertheiltes Eisen in eine niedriger siedende isomere Modification verwandelt werde, nicht bestätigt. Es bildete sich eine grosse Menge Eisenjodür und durch vorsichtige Destillation liess sich dann eine leichte bei 59°—63° siedende Flüssigkeit abscheiden, die alle Eigenschaften des Allyls besass.

felsäure. Zur Darstellung des Xylelschwefelsäurechlorids reibt man in einer Porzellanschale trocknes xylolschwefelsaures Natrium mit dem gleichen Gewicht Fünffach-Chlorphosphor zusammen. Nach Beendigung der Reaktion giesst man das flüssige Gemenge in Wasser und wäscht das untersinkende gelbliche Oel wiederholt mit kaltem Wasser. Das so gereinigte Chlorid der Xylolschwefelsäure ist eine nicht ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit, welche dieselbe Beständigkeit zeigt, wie seine Homologen. Giesst man es in ein lebhaft Wasserstoff entwickelndes Gemenge von Zink und Schwefelsäure, so wird es leicht reducirt. Nachdem es unter gelindem Erhitzen im Wasserbade längere Zeit der Wirkung des Wasserstoffs ausgesetzt war, unterwirft man das Ganze der Destillation. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt sich dann ein Oel, das mit Chlorcalcium entwässert und zweimal rektificirt wird. So erhält man das reine *Xylylsulfhydrat* von der Zusammensetzung $Є_8N_{10}S$.

Diese Verbindung ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel von einem widerlichen, lange haftenden Geruch; es siedet unzersetzt und ganz constant bei 213°, hat bei 13° ein spec. Gewicht von 1,036 und ist in Alkohol und Aether leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich.

Mit *Quecksilberoxyd* verbindet sich das Xylylsulfhydrat sehr heftig. Es entsteht eine weisse Masse, die man durch Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol in blendend weissen, seideglänzenden Schuppen, von der Zusammensetzung $Є_8H_9HgS$, erhält.

Natrium löst sich in Xylylsulfhydrat unter lebhafter Wasserstoffentwicklung.

Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Xylylsulfhydrat und essigsaurem *Blei* fällt ein schön gelbes Pulver von der Zusammensetzung $Є_8H_9PbS$ heraus. Die entsprechenden *Kupfer-* und *Silberverbindungen* des Xylylsulfhydrats sind blassgelbe, sehr wenig beständige Niederschläge, die schon am Licht ihre Farbe ändern.

Fünffach-Chlorphosphor wirkt sehr lebhaft auf Xylylsulfhydrat ein. Es entwickelt sich gleichzeitig aber nur wenig Salzsäure. Bei der Destillation ging zuletzt ein gelbes Oel über, das in Wasser unlöslich und chlorfrei war. Vielleicht war es *Zweifach-Schwefelxylyl.* Wenigstens erhielt ich ein Oel von ähnlichen Eigenschaften, als ich eine mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung des Xylylsulfhydrats längere Zeit stehen lies. Auch durch Behandeln des Xylylsulfhydrats mit Salpetersäure entstand ein ähnlicher Körper.

Brom wirkt lebhaft auf Xylylsulfhydrat ein.

Jodäthyl wirkte beim Erhitzen auf 120° auf Xylylsulfhydra

ein; das Gemisch bräunte sich und beim Oeffnen der Röhre entwich Schwefelwasserstoff.

Die Homologen des Phenylsulfhydrats zeigen in ihren Siedepunkten eine grosse Regelmässigkeit, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

		Diff.
Phenylsulfhydrat (Vogt)	165°	
Benzylsulfhydrat (Jaworsky)	188°	23°
Xylylsulfhydrat (Schepper)	213°	25°

Göttingen, den 15. Mai 1865.

Nach Märker (d. Z. 1865, 225) ist das *Benzylmercaptan* nur isomer mit dem *Benzylsulfhydrat*. Aus dieser Thatsache und dem Verhalten des Phenylsulfhydrates und seiner Homologen gegen PCl_5, scheint zu folgen, dass diese Körper nicht Derivate der Alkohole sind, sondern eher als *geschwefelte Phenole* zu betrachten sind. Die Namen *Sulfo-Phenol*, *-Kressol*, *-Cumenol* u. s. w. würden dann ihre Constitution richtiger ausdrücken. B.

Ueber einige Eigenthümlichkeiten in dem Verhalten des Amylens.

Von *E. Erlenmeyer* [1]).

Der Verf. hat Schwefelsäurehydrat für sich und nacheinander 5, 4, 3, 2, $1^1/_2$ und 1 Vol. Schwefelsäurehydrat mit je 1 Vol Wasser verdünnt unter Abkühlung mit Eis zu sehr wechselnden Mengen von Amylen (das 4—10fache Vol. der angew. Säure) gebracht und bei verschiedenen Versuchen diese Verbindungen sehr verschieden lange Zeit gut geschüttelt zusammen gelassen. Dann wurde die aufschwimmende Flüssigkeit abgehoben und die saure Flüssigkeit verdünnt und theils destillirt, theils mit kohlens. Baryt gesättigt und das Filtrat über Schwefelsäure abgedampft. Die abgehobene leichtere Flüssigkeit wurde gewaschen und destillirt. In allen diesen Fällen konnte weder die Bildung einer der *Isäthionsäure* ähnlichen Säure noch die von *Amylenhydrat* beobachtet werden, entgegen der Beobachtung von Berthelot.

Die abgehobene aufschwimmende Flüssigkeit zeigte je nach der Stärke der angewandten Säure verschiedene Siedepunkte (150°—260°). Eine grössere, besonders unter Anwendung v. 2 Vol. SO_4H_2 : 1 Vol. H_2O erhaltene, bei 155° siedende Menge von kampher-

---

1) Auszug eines vom Verf. eingesandten Abdruckes aus den Verhandl. d. heidelberger naturf. und medic. Gesl. 3 (1865), 197.

C = 12; O = 16.

ähnlichem Geruch hält der Verf. der Analyse noch für den von Bauer *Diamylen* genannten Kohlenwasserstoff.

Demnach wird das Amylen schon bei 0° und von ziemlich verdünnter Schwefelsäure in Diamylen und andere verdichtete Amylene umgewandelt. Der Verf. glaubt daher dies abweichende Verhalten des Amylens vom Propylen und Hexylen, aus welchen durch Schwefelsäure Propylen- und Hexylen-Hydrat erhalten werden kann, zeige, dass das Amylen nicht mit diesen 2 Verbindungen in eine homologe Reihe gehöre.

Der Verf, hat ferner Würtz's Oxydationsversuch des Amylens wiederholt, um zu sehen, ob dasselbe hierbei hauptsächlich in *Aceton* und *Essigsäure* zerfalle.

Wurden nach Würtz 21,5 Gr. Amylen mit saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure 6 Stunden lang gekocht (wobei sich CO_2 entwickelte) und dann aus dem Wasserbad destillirt so ging bis. 65° 8 CC. Flüssigkeit über in denen Aceton nur an dem Geruch nachgewiesen werden konnte und im Rückstand war *nur* Essigsäure.

Wurden dagegen 80 CC. Amylen 3 Tage lang, unter häufigem Schütteln, bei 20° mit dem Oxydationsgemisch in Berührung gelassen, so entwickelte sich auch viel CO_2 und es zeigte sich etwas nach Krausemünze riechendes [1]) weisses Oel auf der Flüssigkeit. Bei der Destillation derselben aus dem Wasserbad gingen 24CC. Amylen bis 40° über, dann im Kochsalzbad 16CC. unreines Aceton von denen sich 11CC. unter Erhitzung mit saurem schwefligsaurem Natron verbanden. Aus dieser Verbindung des Acetons erhielt man 8CC. bei 56°—58° siedendes Aceton dessen Analyse zur Zusammensetzung C_3H_6O führte. Die Oxydationsflüssigkeit wurde dann weiter abdestillirt so lange noch Säure überging, diese wurde mit kohls. Natron gesättigt und die Lösung eingedampft. Der bei 100° getrocknete. 41 Gr. betragende Rückstand wurde mit Schwefelsäure (2 Vol. Säure auf 1 Vol. H_2O) destillirt und der zuerst und zuletzt übergehende Antheil für sich mit kohlens. Silber gesättigt. Die Silberbestimmungen der so erhaltenen Salze zeigten, dass die abgeschiedene Säure *nur* Essigsäure war. Ausser dieser Säure tritt nur noch Kohlensäure auf, die nach des Verf. Ansicht durch Oxydation des Acetons entsteht.

Der Verf. entwickelt ferner seine Ansicht über die Lagerung der einzelnen Kohlenstoffatome und Kohlenwasserstoffe im Amylen sehr ausführlich und fasst sie in der Formel $\begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \end{matrix} C$ zusammen aus

1) Derselbe Geruch zeigte sich als Amylen mit trocknem Silberoxyd in einem zugeschmolzenen Rohr bei 190° bis zur Reduktion das Silber erhitzt worden war.

der sich die Oxydation des Amylens durch folgende Gleichungen erklärt:

$$1)\ {}^{CH_3}_{C_3H_7}C+O={}^{CH_3}_{C_3H_7}CO;\quad 2)\ {}^{CH_3}_{C_3H_7}CO+O_2={}^{CH_3}_{HO}CO+{}^{CH_3}_{CH_3}CO$$

Amylen Acetylpseudopropylür [1])

$$3)\ {}^{CH_3}_{CH_3}CO+O_2={}^{CH_3}_{HO}CO+CH_2O \text{ und } 4)\ CH_2O+O_2=CO_2+H_2O$$

Ueber einige Harze.

(Zersetzungsproducte derselben durch schmelzendes Kali.)

Von *H. Hlasiwetz* und *L. Barth*[2]).

Vor einiger Zeit schon haben die Verf. Mittheilungen über das Guajackharz und das Galbanum [3]) gemacht, neuerdings haben sie das dort befolgte Verfahren auch auf die Benzoë, das sogenannte Drachenblut und die Áloë ausgedehnt. Auch mit dem Gummigutt der Myrrha und der Asafoetida haben sich die Verf. bereits beschäftigt.

Es wurden je 2 Pfund Harz angewendet und diese zuvor durch Behandlung mit Lösungsmitteln gereinigt, dann wurde je 1/4 Pfd. mit der dreifachen Menge Aetzkali und wenig Wasser in einer Silberschale verschmolzen.

Das Harz beginnt dann zu schäumen, stösst aromatisch riechende Dämpfe aus und wird unter einer starken Wasserstoffentwicklung oxydirt. Die Einwirkung wird unterbrochen, wenn das starke Schäumen im Abnehmen ist. Allzulanges Schmelzen endigt sonst mit Verkohlen der Masse. Hierauf wurde sofort in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert.

Verschmilzt man in dieser Weise Harze von der Natur des Colophoniums, so erhält man fast die ganze Masse nach dem Absättigen wieder, und es scheint, dass die Mengen dieser Ausscheidung bei anderen Harzen sich nach jenen richten, welche denselben von solchen eigentlichen Harzen beigemischt waren. Die Benzoë gab z. B. eine bedeutendere Ausscheidung als das Drachenblut, dieses mehr als das Gummigutt.

---

1) Diese bei der Oxydation des Amylen nicht beobachtete Verb. suchte der Verf. vergebens aus einem Gemisch von gleichen Molec. Acetylchlorür und Pseudopropyljodür mit Na oder Ka darzustellen.

2) Auszug eines von dem Verf. eingeschickten Sonder-Abdruck's aus dem Bericht d. Akad. zu Wien. 51,2 (1865.)

3) Ann. d. Ch. u. Ph. 130, 346 und 354.

Bei jedem der bisher so behandelten Harze fanden sich in der abgesättigten Flüssigkeit beträchtliche Mengen von Essigsäure und anderen flüchtigen Fettsäuren. Bei dem Drachenblute und der Aloë wurde durch quantitative Bestimmungen festgestellt, dass hauptsächlich nur Essigsäure vorhanden war. Bei dem Guajack, der Benzoë und dem Gummigutt scheint sich auch Buttersäure u. Propionsäure zu bilden.

Die abgesättigte, von Harz und allenfalls ausgeschiedenem schwefelsauren Kali filtrirte Flüssigkeit wurde nun dreimal mit dem gleichen Volumen Aether ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung enthält dann nur noch Spuren der ausgezogenen Körper.

Die ätherischen Auszüge wurden destillirt, der Rückstand mit etwas Wasser versetzt, und umkrystallisirt In jedem dieser Auszüge befand sich eine Verbindung, die durch essigsaures Blei fällbar war, und dadurch von andern getrennt werden konnte.

Das von der Bleifällung abgelaufene Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, wurde für sich behandelt. Diese Trennung ist aber keineswegs quantitativ, weil die vorhandenen Säuren einen Theil des Bleiniederschlages lösen, man muss daher die Verb., die man aus dem entbleiten Filtrate durch Abdampfen erhält, einer nochmaligen Behandlung mit Bleizucker unterwerfen.

Benzoë. Die verwendete Benzoë war durch zweimaliges Auskochen mit kohlensaurem Kali, Auflösen des Rückstandes in Weingeist, Abdestilliren und Fällen mit Wasser gereinigt. Es wurde die Masse in Alpha-, Beta- und Gammaharz zerlegt, allein jedes dieser drei Harze gab dieselben Resultate, so dass die erste Reinigung genügt.

Aus dem ätherischen Auszuge der Schmelze krystallisirt zunächst eine nicht unbeträchtliche Menge Benzoësäure, daneben aber noch zweie andere Säuren. Besser ist es den ganzen Rückstand in warmen Wasser zu lösen, mit essigsaurem Blei zu fällen, den Niederschlag gut auszuwaschen und unter heissem Wasser mit Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Aus der filtrirten Flüssigkeit erhält man beim Eindampfen eine noch etwas gefärbte reichliche Krystallisation (a).

Die vom ursprünglichen Bleiniederschlage filtrirte Flüssigkeit wurde gleichfalls mit Schwefelwasserstoff behandelt und eingedampft. Aus ihr krystallisirt dann Benzoësäure neben einer zweiten Verbindung, von der man die erstere nach dem Trocknen und Zerreiben, zunächst durch wiederholtes Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff in einem Verdrängungsapparate trennt. Den Rückstand von dieser Ausziehung löst man wieder in Wasser, und entfernt eine gewisse Menge des Körpers a durch Bleifällung. Aus des Flüssigkeit, die von diesem Bleiniederschlage abläuft, wird eine Säure wie frü-

her angegeben abgeschieden, und dadurch gereinigt, dass man sie mittelst frischgefällten Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Cadmium, in ein Kupfer- oder Cadmiumsalz überführt. Beide Salze, besonders das erstere, krystallisiren schnell und leicht. Durch Zerlegen mit Schwefelwasserstoff isolirt man daraus die Säure, die sofort in farblosen und wohl ausgebildeten Krystallen anschiesst, welche durch ein einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten werden.

Die Krystalle gehören dem monoklinoedrischen Systeme an, und bilden häufig kurze Prismen, beschlossen von der Basis und combinirt mit dem klinodiagonalen Pinakoïd. Sie lösen sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heissem, sehr leicht in Alkohol u. Aether. Ihre Reaction ist stark sauer. Die Säure zersetzt kohlensaure Salze mit Leichtigkeit, ist zum Theil wenigstens destillirbar, verliert beim Erhitzen bis auf 100° ihr Krystallwasser vollständig und wird matt. Man beobachtet auch, dass sie das Krystallwasser verliert, wenn man sie mit Wasser erhitzt. Sie schmilzt bei 210° und erstarrt dann krystallinisch. Sie gibt mit Metallsalzen keine Fällungen, reducirt in alkalischer Lösung Kupferoxyd nicht, und giebt mit Eisenchlorid eine schwach gelblich-bräunliche Färbung. Sie zeigt die Zusammensetzung $C_7H_6O_3 + H_2O$.

Baryumsalz $C_7H_5BaO_3 + \frac{1}{2}H_2O$. Flache glänzende Nadeln durch Absättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt erhalten. *Kalksalz* $C_7H_5CaO_3$. Feine, weiche sternförmig verwachsene Nadeln, sehr löslich in Wasser. *Zinksalz*. Es krystallisirt leicht und schön in breiten blätterartigen Krystallen. *Cadmiumsalz* [1]) $C_7H_5CdO_3 + 3H_2O$. Bildet schöne monoklinoedrische Krystalle, isomorph mit Gyps. *Bleisalz* $C_7H_5PbO_3 + H_2O$. Die kochende Lösung der Säure giebt mit kohlensaurem Blei sofort beim Abkühlen dieses Salz in *irisirenden, Benzoësäure ähnlichen Blättchen*. *Kupfersalz* $C_7H_5CuO_3 + 3H_2O$. (Mit Kupferoxydhydrat erhalten). Bildet kleine Nadeln von lichtbläulich grüner Farbe. Es zersetzt sich, wenn man es mit Wasser kocht, wird matt und unlöslich. *Silbersalz* $C_7H_5AgO_3 + H_2O$. Es fällt in glänzenden Blättchen heraus, wenn man die Lösung der Säure mit feuchtem Silberoxyd sättigt.

Diese Säure ist nach vergleichenden Versuchen des H. Prof. Kolbe gleich mit der von Fischer und Saytzeff (Ann. Ch. Ph. 127, 130 u. 137) untersuchten *Paraoxybenzoësäure*.

Mit Bromwasser giebt die Paraoxybenzoësäure einen flockigen, weissen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist und aus verdünntem Alkohol in weichen, langen, haarförmigen Nadeln krystallisirt. Der Körper schmilzt, erstarrt krystallinisch und ist

1) Die beste Art, Zink und Cadmium zu bestimmen, ist, die ausgewaschenen Niederschläge der kohlensauren Salze in eine Platinschale zu spritzen, im Wasserbade einzudampfen, und nachher zu glühen.

unverändert destillirbar. Die Analysen führen zu der Formel des dreifach gebromten Phenylalkohols. Behandelt man ihn mit Natrium-Amalgam, und versetzt die alkalische Flüssigkeit mit einer Säure, so scheidet sich ein Oel ab von dem Geruch dieses Alkohols. In der Flüssigkeit, die vom Bromproducte abläuft, war keine andere feste Verb. nachweisbar und seine Bildung kann daher durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_7H_6O_3 + 6Br = C_6H_3Br_3O + 3HBr + CO_2.$$

Die rohe Krystallisation, die durch Zersetzen des Bleisalzes erhalten war, und die wir mit *a* bezeichnet haben, enthält auch noch Spuren von Benzoësäure, die man zunächst mit Schwefelkohlenstoff entfernt. Alsdann löst man das Ganze in warmen Wasser. Hierbei bleibt ein sehr kleiner Theil ungelöst (*b*) und wird abfiltrirt.

In der abgelaufenen Flüssigkeit werden durch Bleizuckerlösung die Verunreinigungen ausgefällt.

Die in Lösung bleibende mit H_2S vom Pb befreite Säure bildet kurze Prismen, die beinahe alle Eigenschaften der Protocatechusäure, die die Verf. auch aus Guajack erhalten haben, zeigen

Die Analysen gaben aber Zahlen, welche auf die Formel $C_{14}H_{12}O_7$ passen, das ist $C_7H_6O_3 + C_7H_6O_4$.

Eine Beimischung der vorigen Säure wurde darum wahrscheinlich, und wirklich gab die Verbindung mit Bromwasser eine flockige Fällung wie die Paraoxybenzoësäure, aus welcher durch Reduktion mit Natrium-Amalgam auch wieder ein Oel mit dem Geruche des Phenylalkohols erhalten wurde. Durch dies Mittel kann die Protocatechusäure abgeschieden werden, da sie mit Bromwasser keine Fällung gibt. Das Filtrat von dem flockigen Bromproduct wurde mit Natrium-Amalgam entbromt, und gab mit Schwefelsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, aus dem mit Wasser verdünnten Destillationsrückstande dieses Auszuges mit Bleizuckerlösung einen Niederschlag, aus welchem eine krystallisirte Säure von den schon bekannten Eigenschaften der Protocatechusäure erhalten wurde, deren Menge aber leider nicht zu einer Verbrennung genügte.

Der Fall, dass hier eine lose Verbindung zweier Säuren vorliegt, hätte in der von Kolbe und Lautemann aus Benzoë erhaltenen Benzoë-Zimmtsäure (Annalen, Bd. 119, S. 139) seinesgleichen, und für eine solche spricht jedenfalls so wie dort die unveränderte Zusammensetzung, die sie bei verschiedenen Bereitungen immer wieder zeigte.

Versetzt man eine heisse Lösung dieser Säure mit essigsaurem Blei, so lange sich der weisse Niederschlag immer wieder auflöst oder in dem man den nicht mehr löslichen Niederschlag nachher in Essigsäure löst u. dann abfiltrirt, so krystallirt aus dem Filtrate

beim gelinden Verdunsten ein Bleisalz in farblosen körnigen Krystallen. Das Salz zeigte alle Eigenschaften der Protocatechusäure des Guajack's, welches auch von Strecker aus der Protocatechusäure der Piperinsäure dargestellt worden ist.

Allein durch Auflösen desselben in verdünnter Essigsäure und Zersetzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure lässt sich keine reine Protocatechusäure gewinnen, sondern man erhält Krystalle einer Verbindung von Protocatechusäure mit der Säure $C_7H_6O_3$, deren Lösung mit Bromwasser eine flockige Fällung von Tribromphenylalkohol gibt.

Die Zusammensetzung des Bleisalzes entspricht auch sehr gut der combinirten Formel $C_{14}H_{10}Pb_2O_7$.

Die Verf. haben sich noch auf anderem Wege überzeugt, dass neben der Paraoxybenzoësäure der zweite Bestandtheil dieser Säure die Verbindung $C_7H_6O_4$ ist. Destillirt man sie nämlich für sich, so erhält man eine ölige Flüssigkeit vom Geruche des Phenylalkohols, in der sich nach kurzer Zeit Krystalle bilden. Presst man diese von den ölig bleibenden Mutterlaugen ab, löst sie in Wasser, filtrirt die trübe Flüssigkeit durch ein nasses Filter, so erhält man bei starker Concentration eine gemischte Krystallisation, die sich weiterhin durch Behandeln mit kaltem Wasser in ihre Bestandtheile trennen lässt; in Lösung geht eine Verbindung, welche die Eigenschaften des Hydrochinons zeigt; zurückbleiben Krystalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, und die Eigenschaften derjenigen besitzen, welche man durch trockene Destillation der Paraoxybenzoësäure erhält.

Die Verf. konnten mit denselben auch das für die Säure ziemlich charakteristische Bleisalz darstellen.

Von der Verbindung, die im Vorstehenden mit *b* bezeichnet wurde, die bei dem Auflösen der rohen Krystallisation der eben abgehandelten Säure zurückbleibt, erhielten die Verf. zu kleine Mengen, um sie untersuchen zu können. Sie ist sehr schwer löslich, kann aber doch aus verdünntem Alkohol in Krystallen erhalten werden. Sie giebt mit Eisenchlorid eine schön rothe Färbung und ähnelt überhaupt jener Verbindung, die Hlasiwetz und Dr. Gilm als Zersetzungsproduct des Berberins erhalten haben, und welche mit der Opiansäure homolog zu sein scheint.

Neben diesen drei bisher abgehandelten Verbindungen befindet sich unter den Zersetzungsproducten des Benzoëharzes auch noch Brenzcatechin $C_6H_6O_2$.

Die Mutterlaugen, aus welchen die rohe Paraoxybenzoësäure herauskrystallisirt war und die noch eine sehr intensive Färbung mit Eisenchlorid zeigten, geben das Brenzcatechin an Aether ab, nachdem

man sie mit kohlensaurem Natron abgesättigt hat. Das Rohproduckt durch Destillation gereinigt, hatte alle Eigenschaften des Brenzcatechins und seine Zusammensetzung.

Im Ganzen erhielt man aus einem Pfund Harz etwa 28 Gramm der Säure $C_{14}H_{12}O_7$, 6—8 Gramm. Paraoxybenzoësäure, 3 Gramm. Brenzcatechin, und 10—12 Gramm. Benzoësäure. Diese Mengen sind nicht unbeträchtlich, wenn man berücksichtigt, dass von der Benzoë beim Behandeln mit Kali und Absättigen der Schmelze mindestens die Hälfte als unzersetztes Harz sich wieder ausscheidet.

Drachenblut. Die Verf. haben zwei Sorten dieses Harzes untersucht, dasjenige, welches in Stücken und jenes, welches in Stangen im Handel vorkommt, konnten aber nicht ermitteln, von welcher Stammpflanze dieselben gewonnen waren.

Gewiss ist, dass die verschiedenen Sorten bei dem hier eingeschlagenen Verfahren quantitativ wenigstens verschiedene Resultate gaben.

Das Rohmaterial wurde zuerst durch Auflösen in Weingeist, Abdestilliren der Tinctur und Ausfällen des Destillationsrückstandes mit Wasser gereiniget.

In einem Fall bestand das Hauptproduct der Zersetzung aus Paraoxybenzoësäure, in einem andern aus *Phloroglucin.* In diesem letzteren Falle erhielt man fast gar nichts von dieser Säure, dagegen war die Ausbeute an Phloroglucin merkwürdig gross.

Ein Civilpfund gereinigten Harzes gab circa 40 Gramm rohes Phloroglucin, daneben etwa 20 Gramm Benzoësäure, ausserdem fanden sich kleine Mengen von Oxalsäure und, in jenem Falle, wo die Menge der Paraoxybenzoësäure über die des Phloroglucins überwog, auch nicht unbeträchtliche Mengen der früher beschriebenen Säure $C_{24}H_{12}O_7$, nebst Spuren des Körpers mit der rothen Eisenreaction, der beim Benzoëharz schon genannt wurde. Endlich gab jene Harzsorte, welche soviel Phloroglucin lieferte, noch eine geringe Menge eines neuen Körpers *c*, während die Säure $C_{14}H_{12}O_7$ nur spurenweise vorhanden war.

Im ersten Falle, wo die Menge der Paraoxybenzoësäure grösser war, wurde die rohe Krystallmasse, wie sie unmittelbar aus den ätherischen Auszügen erhalten war, in Wasser gelöst, und mit Bleizucker behandelt. Aus dem Niederschlag wurde wie früher die Säure $C_{14}H_{12}O_7$ erhalten, daneben kleine Mengen des Körpers mit der rothen Eisenreaction.

Aus der vom Bleiniederschlage abgelaufenen Flüssigkeit wurde nach dem Entbleien derselben die Paraoxybenzoësäure, die Benzoësäure und das Phloroglucin gewonnen, daneben befindet sich auch die gemischte Säure.

Aus der rohen Krystallisation entfernt man zunächst die Benzoësäure durch Schwefelkohlenstoff, löst hierauf den Rückstand wieder in Wasser, fällt mit Bleizucker (wodurch man den Rest von $C_{14}H_{12}O_7$ auslöst), filtrirt, entbleit das Filtrat mit Schwefelsäure, sättigt es mit Soda ab, und schüttelt es mit Aether aus, der das Phloroglucin aufnimmt; die ausgeschüttelte wässrige Flüssigkeit wird jetzt wieder angesäuert und derselben durch neuen Aether die Paraoxybenzoësäure entzogen.

Die Reinigung derselben, so wie die des Phloroglucins geschah nach dem schon früher angeführten Verfahren.

Die mit *c* bezeichnete Verbindung, die in einem zweiten Versuche gefunden wurde, erhält man wenn man die Hauptmasse des Phloroglucins, die dabei gleich aus dem ätherischen Auszuge auskrystallisirt war, abpresst, die Mutterlauge mit essigsaurem Blei behandelt, den sehr geringen Niederschlag, der von der Säure $C_{14}H_{12}O_7$ und von Protocatechusäure herrührte, abfiltrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure vom Blei befreit und wieder eindampft. Es krystallisirte nun noch etwas Phloroglucin und Benzoësäure aus, dann bildete sich in der dicklichen Mutterlauge eine neue Krystallkruste von grosser Löslichkeit in kaltem Wasser, die nach vielen Umkrystallisiren von Phloroglucin und Benzoësäure befreit werden konnte. Behandeln mit Kohle lieferte sie farblos. Ihre Menge war nicht gross. Sie giebt krümliche efflorescirende Krystallvegetationen, die man unter dem Mikroskop als feine Nadeln erkannte. Sie schmeckt schwach bitter, ist neutral, nicht fällbar durch Metallsalze und giebt mit Eisenchlorid eine schön blaue, bald missfarbig werdende Färbung. Sie reducirt in alkalischer Lösung Kupferoxyd und ebenso eine Lösung von Silbernitrat beim Erwärmen. Sie erstarrt nach dem Schmelzen strahlig krystallinisch, scheint zum Theil wenigstens sublimirbar zu sein, und hat die Zusammensetzung $C_9H_{10}O_4$ die auch die der Everninsäure und der Veratrumsäure ist.

Die Verf. vermutheten, sie möchte vielleicht $\left.\begin{matrix} C_7H_4O_2 \\ H.C_2H_5 \end{matrix}\right\} O_2$, der Aether der Protocatechusäure sein, dessen Bildung während der Operation mit Aether bei Gegenwart von Schwefelsäure (und wohl auch von Salzsäure, die von dem Chlorkaliumgehalte des käuflichen Aetzkalis herrühren konnte), möglich gewesen wäre. Allein sie konnten durch neues Schmelzen mit Kali daraus keine Protocatechusäure abscheiden.

Die Verbindung ist aber dadurch zerlegbar in einen durch Bleizucker fällbaren, und einen davon nicht gefällten Körper. Der Versuch musste mit so geringen Mengen angestellt werden, dass die Zersetzung nicht näher untersucht werden konnte. Die Verbindung aus dem Bleisalz gab mit Eisenchlorid eine röthliche Far-

benreaction, diejenige aus der abgelaufenen Flüssigkeit war leicht krystallisibar, süss und etwas bitter zugleich, und könnte leicht Phloroglucin enthalten. Ihre Lösung wurde von Eisenchlorid gebläut [1]).

Die unter den Zersetzungsproducten des Drachenblutes angeführte Oxalsäure, befindet sich in dem Salzrückstand, den man durch Abdampfen der mit Aether ausgeschüttelten Flüssigkeit erhält. Durch Ausziehen desselben mit Weingeist wurde ausser Oxalsäure nur spurenweise das erhalten, was im ätherischen Auszuge schon aufgefunden war.

Aloë.

Von *H. Hlasiwetz.*

Die verwendete Drogue war Socotora Aloë, die sich in heissem Wasser vollständig löste. Eine vorausgehende Reinigung des Rohmaterials ist (obwohl sie einmal vorgenommen wurde) hier kaum nöthig und ändert nichts an dem Verlauf der Erscheinungen. Beim Schmelzen mit Kali schäumt die Masse sehr, bei 10 Lth. Aloë kocht man $^1/_2$ Stunde.

Der ätherische Auszug der, durch Absättigen und Filtriren der Schmelze erhaltenen Flüssigkeit giebt bei angemessener Concentration sehr bald eine bedeutende Krystallisation von *Paraoxybenzoësäure.* Ein Pfund Aloë lieferte an 34 Gramm. Rohproduct, daher ist sie gewiss das beste Material, sich schnell eine grössere Menge dieser Säure zu bereiten.

Nach dem Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Bleizuckerlösung, fällt ein brauner backender Niederschlag, von unreinem *oxalsaurem Bleioxyd.* Die von diesem abfiltrirte, mit Schwefelwasserstoff entbleite Flüssigkeit enthält nun noch *Orcin.* Man gewinnt es, indem man die, bis zum Syrup eingedampfte Flüssigkeit entweder direct der Destillation unterwirft, dann ist es schwer von einem Oel zu befreien, oder besser durch Ausschütteln derselben mit Aether, nachdem man zuvor mit Soda abgesättigt hat.

Das Pfund Aloë lieferte 10—11 Gramm. reines Orcin ($C_7H_8O_2 + H_2O$).

Es wurde ferner die Bromverbindung dargestellt und in ihr 65.7 Pct. Brom gefunden, während die Rechnung 66·5 Pct. verlangt.

---

1) Die ursprüngliche Verbindung lässt sich mit Brom in einem in Wasser unlöslichen, aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirenden Körper überführen, welcher eine der Formel $C_9H_6Br_4O_4$ entsprechende Menge Brom enthielt.

Auch die, von de Luynes[1]) zuletzt beschriebene Verwandlung des Orcins durch Salpetersäure-Dämpfe in einen, sich mit rother Farbe lösenden Körper, so wie die Verbindungsfähigkeit mit schwefelsaurem Chinin wurde bestätigt gefunden [2]).

Es wäre möglich, dass die Paraoxybenzoësäure und das Orcin, Zersetzungsproducte der Aloëresinsäure Kosmann's sind: (Chem. Centralblatt 1864, S. 345).

$$\underbrace{C_{15}H_{16}O_7}_{\text{Aloëresinsre.}} + O = \underbrace{C_7H_6O_3}_{\text{Paraoxybenzoës.}} + \underbrace{C_7H_8O_2}_{\text{Orcin}} + CO_2 + H_2O$$

Es wird aber erst am Schlusse dieser Untersuchung, bei welcher sich Herr J. Malin auf das dankenswertheste betheiligt hat, angemesssen sein, hierüber eine bestimmte Ansicht auszusprechen.

Guajackharz:	Drachenblut:	Benzoë:	Galbanum:	Aloë:
$C_{20}H_{26}O_2$ [5]) Guajackharzsäure Gibt trocken destillirt $C_{19}H_{22}O_3$ Pyroguajacin. $C_8H_{10}O_2$ Kreosol. $C_7H_8O_2$ Guajacol. C_5H_8O Guajacen. MitKali oxydirt $C_9H_{10}O_3$ [4]) $C_7H_6O_4$ Protocatechusäure	$C_{20}H_{20}O_2$ (?) (In Aether lösliches Harz nach Johnston) Gibt trocken destillirt C_8H_8 Metastyrol. C_7H_8 Toluol. $C_7H_6O_2$ Benzoësäure. MitKali oxydirt $C_{14}H_{12}O_7$ Paraoxybenzoësäure u. Protocatechusre. $C_9H_8O_5$ (?) [5]) $C_7H_6O_2$ Benzoësäure. $C_7H_6O_3$ Paraoxybenzoësäure. $C_7H_6O_4$ Protocatechusäure. $C_6H_6O_3$ Phloroglucin.	Harze: $C_{35}H_{34}O_7$ (α)? $C_{20}H_{44}O_{4\cdot5}$ (β)? $C_{15}H_{40}O_{2\cdot5}$ (γ)? $C_{25}H_{20}O_6$ Benzoëzimmtsäure $C_7H_6O_2$ Benzoësäure. Gibt trocken destillirt $C_7H_6O_2$ Benzoësäure. C_6H_6O Phenylalcohol. MitKali oxydirt $C_{14}H_{12}O_7$ $C_9H_8O_5$ (?) $C_7H_6O_2$ Benzoësäure. $C_7H_6O_3$ Paraoxybenzoësäure. $C_7H_6O_4$ Protocatechusäure. $C_6H_6O_2$ Oxyphensäure.	$C_{20}H_{26}O_5$ (?) Harz $C_{10}H_{16}$ Galb. Oel (Gummi). Gibt trocken destillirt $C_{20}H_{30}O$ [6]) $C_6H_4O_3$ Umbelliferon. MitKali oxydirt $C_6H_6O_2$ Resorcin.	$C_{17}H_{18}O_7$ Aloin $C_{15}H_{16}O_7$ Aloëresinsäure. Gibt trocken destillirt $C_8H_{12}O_2$ Aloisol. MitKali oxydirt $C_7H_8O_2$ Orcin $C_7H_6O_3$ Paraoxybenzoësäure.

1) Annalen der Chemie u. Ph. Bd. 130, S. 31.

2) Diese Verbindung, die de Luynes nur als ein festwerdendes Oel beschreibt, wurde übrigens in schönen Krystallen erhalten, wenn das angewandte Orcin ganz rein war.

Beim Vermischen von nicht allzu concentrirter Lösung desselben mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Chinin, die mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert war, trübte sich zuerst die Flüssigkeit, wurde nach weiterem Zusatz der Chininlösung aber wieder klar und bald darauf begannen sich kleine concentrisch gruppirte Nadeln zu bilden. Bei Anwendung von nicht ganz reinem Orcin schied sich die Verbindung ölig aus. 3) C = 12; O = 16. 4) Annalen. 130. 353.

5) Verb., welche die rothe Eisenreaction giebt. 6) Ann. 119. 263.

Ueber das Brombenzyliden und die daraus entstehenden Kohlenwasserstoffe.

Von *C. Michaelson* u. *E. Lippmann.*

Compt. rend. 60, 721.

Fünffacher-Bromphosphor wirkt sehr heftig auf *Bittermandelöl* ein, man setzt denselben deshalb nur portionenweise zu und erwärmt zur vollständigeren Zerlegung des Bittermandelöls, dies Gemenge mit einem Ueberschuss an PBr_5 einige Stunden auf dem Wasserbade. Dann wäscht man das Produkt mit verdünnter Kalilauge, befreit es durch Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natrium vom stets noch beigemengten Bittermandelöl und destillirt es, nach dem Entwässern mit CaCl, im luftverdünnten Raum. Bei einem Druck von 20 Mill. geht dann zwischen 130° — 140° das reine *Brombenzyliden* $C_7H_6Br_2$ über. Es ist flüssig, färbt sich am Licht röthlich, ist in Wasser unlöslich, löst sich aber sehr leicht in Alkohol und Aether. Beim Destilliren unter gewöhnlichem Luftdruck zersetzt es sich zum grössten Theile.

Natrium wirkt auf Brombenzyliden erst bei etwa 180° ein, dann aber sehr heftig und unregelmässig. Man darf höchstens 60—80 Grm. auf einmal anwenden. So wie die Reaktion beginnt muss das Feuer entfernt werden, sonst entzündet sich das Natrium. Während der ganzen Zersetzung entweicht viel BrH. Die feste Masse wird mit wasserfreiem Aether ausgezogen, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand so lange mit Natrium behandelt, bis er nicht mehr davon angegriffen wird. Man erhält dann eine halbflüssige, fast schwarze Masse, welche bei der Destillation bei 109,5° siedendes *Toluol* liefert. Der schwarze Rückstand konnte durch Krystallisation nicht gereinigt werden. Mit Wasser destillirt, verflüchtigte sich aber ein gelbes Oel, das bald krystallinisch erstarrte. Aus Aether, worin dieser Körper sehr löslich ist, umkrystallisirt, bildete er lange, farblose Prismen, von der Zusammensetzung $C_{14}H_{14}$. Mit rauchender Salpetersäure liefert dieser Kohlenwasserstoff eine krystallisirte Nitroverbindung. In Aether gelöst und tropfenweise mit Brom versetzt, schied sich eine in feinen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung $C_{14}H_{14}Br_2$ aus, die in Alkohol u. Aether sehr wenig löslich war.

Vielleicht ist dieser Körper identisch mit dem von Cannizzaro und Rossi entdeckten *Dibenzyl* $2(C_7H_7)$. Der Schmelzpunkt (52°) spricht dafür, doch wollen die Verf. erst durch weitere Versuche über diese Frage entscheiden.

Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff der Reihe C_nH_{2n-2}.

Von *A. Bauer*[1]).

In der Absicht das gebromte Diamylen $C_{10}H_{19}Br$ darzustellen, studierte ich die Einwirkung der alkoholischen Aetznatronlösung auf das Diamylenbromür ($C_{10}H_{20}Br_2$) dessen Bereitungsmethode und Eigenschaften ich früher angegeben habe. Die Reaction der Natronlösung auf das genannte Bromür ist sehr energisch und von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet, erstreckt sich jedoch nicht, wie erwartet wurde, blos auf ein Molekül Bromwasserstoff des Diamylenbromürs, sondern es werden sofort beide Atome Brom als Bromwasserstoff der Verbindung entzogen und ein neuer Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{18}$ gebildet.

Die Reaction verläuft demnach nach folgender Gleichung:

$$C_{10}H_{20}Br_2 + 2NaHO = 2NaBr + 2H_2O + C_{10}H_{18}.$$

Der neue Kohlenwasserstoff gehört offenbar in die *Acetylenreihe* und steht zum Diamylen in demselben Verhältnisse, in welchem das von Reboul[2]) entdeckte Valerylen zum Amylen steht. So wie das Acetylen zur Essigsäure und das Valerylen zur Valeriansäure, so verhält sich der neue Kohlenwasserstoff zur Rutinsäure und mit Rücksicht auf die letztere, durch die folgende Zusammenstellung veranschaulichte Beziehung, schlage ich vor, den neuen Kohlenwasserstoff *Rutylen* zu nennen.

C_2H_3O	Acetyl.	C_2H_4	Aethylen.	C_2H_2	Acetylen.
C_5H_9O	Valeryl.	C_5H_{10}	Amylen.	C_5H_8	Valerylen.
$C_{10}H_{19}O$	Rutyl	$C_{10}H_{20}$	Diamylen.	$C_{10}H_{18}$	Rutylen.

Uebrigens steht das Rutylen zur Campholsäure, seiner Zusammensetzung nach in einer ähnlichen Beziehung wie das damit homologe Crotonylen zur Crotonsäure:

C_4H_6	Crotonylen.	$C_4H_6O_2$	Crotonsäure.
$C_{10}H_{18}$	Rutylen.	$C_{10}H_{18}O_2$	Campholsäure.

Das Rutylen ist dem Sebacin und Camphin, dann dem Hydrür des Radicales von Borneocampher isomer und scheint namentlich zu dem ebenfalls isomeren *Menthen*[3]) in sehr naher Beziehung zu stehen. Es muss übrigens späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, zu zeigen, ob das Rutylen wirklich blos isomer oder etwa identisch mit dem Menthen ist.

Um das Rutylen zu bereiten, wurde das Diamylenbromür mit

1) Vom Verf. abgefasster Auszug aus einer der K. Akademie der Wiss. in Wien, am 18. Mai d. J. vorgelegten Abhandlung.

2) Annales de Chimie 131, 238.

3) Comptes rendus 1838 (Walter) — Compt. rend. 7 u. 3 (Oppenheim).

einer alkoholischen Natronlösung so lange versetzt, bis die Flüssigkeit auch nach einigem Schütteln deutlich alkalisch reagirte, wozu auf 1 Mol. Diamylenbromid nahezu 2 Mol. Aetznatron erforderlich waren. Hierauf wurde durch mehrere Stunden im Wasserbade erhitzt, dann die Flüssigkeit destillirt und das Destillat mit Wasser gefällt, wobei sich eine etwas bromhaltige im Wasser unlösliche Schicht abschied, welche nochmals mit conc. alkoholisch. Aetznatronlösung durch 36 Stunden im Wasserbade und schliesslich im Oelbade auf 140°C. erhitzt wurde, ohne dass es gelungen wäre dieselbe völlig vom Brom zu befreien. Nach einer wiederholten Destillation und Fällung mit Wasser wurde nun die ätherische Schicht mit etwas Chlorcalcium getrocknet und der Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging bei 145°—160°C. über und es wurde ein bei 148°—154°C. siedender Theil aufgesammelt und der Analyse unterworfen. Wenn auch die Resultate der Analyse nicht sehr genau mit der für die Formel $C_{10}H_{18}$ berechneten übereinstimmen so hat dies seinen Grund nur darin, dass die verwendete Flüssigkeit noch eine Spur von Bromverbindung enthält, von welcher dieselbe nicht völlig befreit werden konnte.

Die Resultate der Analyse berechtigen dennoch für die Verbindung die Formel $C_{10}H_{18}$ aufzustellen, welches Resultat übrigens durch die Dampfdichtebestimmung bestätigt wird, bei welcher die Zahl 4,843 gefunden wurde. Für die Formel $C_{10}H_{18}$ berechnet sich die Dampfdichte zu 4,778.

Das *Rutylen* ist eine wasserhelle Flüssigkeit von eigenthümlich an Terpentinöl errinernden Geruch. In Wasser ist es unlöslich, dagegen löslich in Alkohol und Aether. Es siedet bei etwa 150°C. und ist leichter als Wasser.

Mit Brom verbindet sich dasselbe ganz ähnlich wie Amylen und Diamylen unter lebhafter Temperaturerhöhung. Wenn die beiden Körper bei sehr niedriger Temperatur auf einander einwirken, so entsteht eine Verbindung von der Formel: $C_{10}H_{18}Br_2$ das *Rutylenbromid.*

Diese Verbindung zersetzt sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch und unter Abscheidung von Kohle und Entwicklung von Bromwasserstoff. Dieselbe wirkt sehr heftig auf essigsaures Silberoxyd und auf alkoholische Natronlösung ein in beiden Fällen wahrscheinlich unter Bildung eines in die Reihe der Terpene gehörigen Kohlenwasserstoffs von der Formel $C_{10}H_{16}$.

Das zu der vorstehenden Arbeit nothwendige Diamylen wurde von einem hiesigen Fabrikanten Herrn J. Hartmann in ziemlich grossem Massstabe und zwar aus Amylen durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure dargestellt. Ich kann nicht umhin bei dieser Gelegenheit zu bemerken, dass ich diese Umwandlung von

Amylen in Diamylen unter dem Einflusse von Schwefelsäure oder Chlorzink, sowie überhaupt die Entstehung der Polyamylene aus Amylen schon im Jahre 1861 entdeckt und in einem Aufsatze [1]) betitelt:

„Ueber das Amylen und einige damit isomere Substanzen.“ veröffentlicht habe. Herr M. Berthelot hat jedoch später, und zwar im Jahre 1863 in einer Abhandlung über polymere Körper genau dieselben Beobachtungen über die Entstehung der Polyamylene *als neu publicirt,* die ich schon *2 Jahre früher beschrieben hatte.* Ich muss annehmen, dass Herrn Berthelot meine Arbeit theilweise unbekannt geblieben ist, und begnüge mich damit diesen Irrthum hiemit zu berichtigen und meine Priorität zu constatieren.

Untersuchungen über die Ausscheidung einiger Grundstoffe durch andere.

Von *N. Beketoff.*

Charkow, 1865. 79 Seit. in 8. (in russischer Sprache).

Der Verf. hat in dieser werthvollen Abhandlung seine zum Theil früher bekannt gemachten Versuche (Jahresb. f. Chemie f. 1959, 66, 131 u. 196) zusammengestellt und weiter ausgeführt. Die Versuche über das Verhalten des Wasserstoffs unter hohem Druck gegen Metalllösungen sind bekannt. Mit Rücksicht auf die Beobachtungen Favre's (Jahr. f. Chem. f. 1860, 20) hat der Verf. einen Versuch in der Weise angestellt, dass er ein Glasrohr schlangenförmig, acht Mal so umbog, dass er 4 Schenkel erhielt. In den ersten brachte er eine verdünnte Lösung von *schwefelsaurem Silber,* in den nächsten eine gesättigte Lösung dieses Salzes, in den dritten dieselbe gesättigte Lösung mit einigen Krystallen des Salzes, in den vierten endlich die Schwefelsäure und im ausgezogenen Ende des Glasrohres das Zink. Nachdem das Rohr zugeschmolzen war, wurde durch eine Neigung das Zink in die Schwefelsäure gebracht. Der Wasserstoff hatte daher zunächst die Schicht der gesättigten Lösung des Silbersalzes zu passiren und wurde hier gereinigt. Er konnte dann auf die nächste Schicht der gesättigten Lösung wirken und erst zuletzt auf die verdünnte Lösung. Nach einigen Tagen schied sich in der verdünnten Lösung von

---

1) Sitzungsbr. d. Wiener Acad. 10 B. 4, 2. Ab. 87. Im Auszuge Répertoire de Chimie pure 4, 110. Annales de Chimie et de Physique [3] B. 13, 465.

2) Comptes rendus B. 6, 1242.

der Oberfläche aus ein dunkler Niederschlag aus, der sich in den folgenden Tagen vermehrte, während beide gesättigte Lösungen unverändert blieben. Demnach findet nur in verdünnten Lösungen eine Reduktion durch Wasserstoff statt. —

Eine verdünnte Lösung von *salpetersaurem Kupfer* wurde selbst bei einem Drucke von 40 Atm. nicht durch H_2 reducirt. Ein Gemenge von salpetersaurem Kupfer und Silber gab nur zweifelhafte Anzeichen einer Ausscheidung von Kupfer. Bleilösungen konnten durch H_2 nicht reducirt werden.

Der Verf. wiederholte nun die Versuche unter Beihülfe von *Platin*. In ein Glasrohr schichtete er Salzsäure, Zink und eine verd. *Kupferlösung*, in welche Letztere ein ausgeglühtes Platinblech tauchte. Nach dem Zuschmelzen des Rohrs wurde durch Schütteln das Zink in die Salzsäure gebracht. Nach einigen Tagen war alles Zink gelöst, so dass der Druck im Innern des Rohres sich auf etwa 110 Atm. belief. Auf dem Platinblech war nach dieser Zeit ein krystallinischer, rosenrother Anflug bemerkbar.

Der Verf. füllte nun Glasröhren zu $^1/_3$ mit Metalllösungen stellte Platinbleche in diese Lösungen, so dass das Platin zur Hälfte hinausragte u. füllte den leeren Raum der Röhren mit H_2. Die Röhren wurden dann zugeschmolzen. Schon am folgenden Tage hatte sich in der Lösung des *schwefelsauren Silbers* krystallinisches Silber auf dem Platin abgesetzt. Nach mehreren Tagen war auch in der verd. Lösung des *salpetersauren Kupfers* eine Fällung des Kupfers auf dem Platin eingetreten. Bleilösungen zeigten sich aber unverändert. — In diesen Versuchen wirkt das Platin offenbar durch seine Condensation an der Oberfläche. Aus Allem geht hervor, dass der metallische Wasserstoff als reducirendes Mittel zwischen Pb und Cu, Hg, Ag, Pd, Au und Pt seine Stelle einnimmt.

Um den *Druck* genauer zu bestimmen, bei welchem die Reduktion der Metalle stattfindet, wiederholte der Verf. seine Versuche in Röhren, deren eines Ende fein ausgezogen war. Dieses Ende wurde getheilt, kalibrirt und dann U-förmig umgebogen, es diente als Manometer. Man brachte dann etwas Quecksilber in das Rohr und schichtete dann die Säure, Zink und Metalllösungen übereinander. Nachdem der Stand des Quecksilbers abgelesen war, wurde das Manometerrohr und das andere offene Ende des Rohrs zugeschmolzen. Eine Lösung von 1 Thl. *schwefelsaurem Silber* in 350 Thl. Wasser zeigte bei $4^3/_4$ Atm. nach mehreren Tagen keine Zersetzung, bei 6 Atm. trat eine schwache, aber deutliche Reduktion des Ag ein, bei 14 Atm. endlich war schon am andern Tage dunkelviolettes Silber abgeschieden. Eine Lösung von 1 Thl. schwefelsaurem Silber in 50 Thl. Wasser zeigte bei 14 Atm. Druck keine Zersetzung, wohl aber bei 23 Atm.

Versuche mit Kohlensäure. Eine 12% Lösung von *essigsaurem Kalk* wurde mit Marmor und Salzsäure in eine Röhre eingeschlossen. Als der Druck der entwickelten Kohlensäure auf 14,5 Atm. gestiegen war, zeigte sich noch keine Einwirkung. Bei 27,5 Atm. trat aber nach einigen Tagen Ausscheidung von *kohlensaurem Kalk* ein.

In einer gesättigten Lösung des essigsauren Kalks wurde erst bei 28,5 Atm. kohlensaurer Kalk gefällt. Letzterer erscheint in diesen Fällen, unter dem Mikroskop betrachtet, als kuglige Aggregate spiessiger Krystalle. — Umgekehrt wurde nun *Marmor* mit überschüssiger verd. *Essigsäure* eingeschmolzen. Nach einigen Tagen stieg der Druck der entwickelten Kohlensäure auf 17 Atm. und erhöhte sich selbst nach 8 Monaten nicht. Ein Theil des Marmors blieb ungelöst. Demnach hört so ziemlich bei demselben Druck die Zerlegung des Marmors durch Essigsäure auf, bei welchem die Kohlensäure den essigsauren Kalk zersetzt.

Eine verdünnte, völlig neutrale Lösung von *Chlorcalcium* wurde durch Kohlensäure von 45 Atm. Druck (das Rohr enthielt in diesem Fall condensirte, flüssige Kohlensäure) nicht verändert, ebenso wenig *essigsaurer Baryt* bei 30 Atm. und *Chlorbaryum* bei 40 Atm.

Die Versuche des Verf. über das Reduktionsvermögen des *Zinks* u. *Aluminiums* bei hoher Temperatur sind aus den früheren Mittheilungen (Jahresb. 1859, 131 u. 196) bekannt. Während Aluminium das *Baryum* leicht ausscheidet, gelang eine Reduktion des *Calciums* aus Calcium-Oxychlorid durch Aluminium nicht. Das Aluminium kann selbst wieder durch *Magnesium* (aus künstlichen Kryolith z. B.) ausgeschieden werden. — Erhitzt man in einem Flintenlauf *Kalihydrat* mit *Aluminium*, so werden sehr leicht Kaliumkugeln erhalten. Vielleicht lässt sich diese Reaction in der Technik verwerthen.

Bei fast allen Versuchen über das Verdrängen der Elemente durch einander beobachtet man, *dass das specifisch leichtere Element das schwerere austreibt.* Natürlich gilt diese Regel nur für chemisch analoge Elemente. Solche sind aber die ächten Metalle und daher eignen sich die Erscheinungen bei Metalllösungen ganz besonders zur Prüfung der angeführten Regel. Aus den Versuchen Fischer's Odlings u. s. w. kann für die Metalle eine Tabelle abgeleitet werden, in welcher jedes folgende Glied durch das vorhergehende verdrängt wird.

	d	e	$\frac{d}{e}.100$	$V=\frac{e}{d}$	$\sqrt[3]{v}=r$
K	0,86	39,2	2,2	45,6	3,58
Na	0,97	23	4,2	23,7	2,87
Ca	1,58	20	7,9	12,6	2,33
Mg	1,75	12	14,6	7,0	1,91
Al	2,5	9	27,7	3,6	1,58
—	—	13,5	18,5	5,4	
Zn	6,9	32,6	21,2	4,6	1,66
Fe	7,8	28	27,8	3,6	1,53
Co	8,6	29,5	29,1	3,4	1,51
Cd	8,8	56	15,7	6,5	1,86
Cu	8,9	31,7	28,0	3,6	1,53
—	—	63,4	14,0	7,2	1,93
Pb	11,4	103,5	11,0	9,2	2,09
Hg	13,5	100	13,5	7,3	1,94
—	—	200	6,75	14,6	2,45
Ag	10,4	108	9,6	10,2	2,17
Au	19,3	198	9,7	10,2	2,17
Pt	21,0	98,7	21,2	4,6	1,66

Hierbei ist d = spec. Gew., e = Aequivalent.

Wie man sieht, ist fast ganz allgemein dass pec. leichtere Metall auch das stärkere. Je weiter die Metalle auseinander stehen, desto sicherer trifft diese Regel zu. Bei nahe stehenden Elementen (Sn und Pb, Ag und Hg) kann indess auch der umgekehrte Fall eintreten. Bei Metallen von nahezu gleichem spec. Gew. (Ni und Co, Cd und Cu) ist auch das gegenseitige Verdrängen derselben schwer zu bestimmen. — Eine auffallende Ausnahme bilden nur Cu und Pb. Obgleich Cu spec. leichter als Pb ist, so wird doch bekanntlich das Cu mit Leichtigkeit durch Pb verdrängt, Pb aber kaum durch Cu. — Hg und Ag können kaum als Ausnahme gelten. Hg scheidet zwar das Ag aus, aber wie Odling gefunden hat, kann das Ag auch das Hg austreiben; und dann ist Hg auch flüssig.

Ausser bei den Metallen findet die angedeutete Regel ihre Bestätigung bei Cl, Br, J und soviel sich aus einigen Versuchen schliessen lässt, auch bei O, S, Se, Te.

In eingehender Weise erläutert der Verf. den Einfluss des spec. Gew. der Elemente auf ihre Reaktionen u. führt dadurch die chemische Affinität auf rein mechanische Principien zurück.

Bei den chemischen Zersetzungen spielt die relative Beständigkeit der verschiedenen Verbindungen eine wesentliche Rolle. Der Verf. kommt hier zu dem überraschenden Schluss, dass *von den Verbindungen eines Elementes diejenigen die beständigsten sind, bei welchen die Aequivalente der verbundenen Elemente möglichst gleich sind.* Von den Verbindungen des Silbers z. B. AgO (108 : 8=13,5 : 1),

AgCl ($108 : 35,5 = \frac{3}{1}$), AgJ ($108 : 127 = \frac{1}{1\frac{1}{5}}$) ist Jodsilber das beständigste, weil hier das Verhältniss der Aequivalentgewichte sich am meisten der Einheit nähert. Daher setzt sich auch AgO so leicht mit KJ um, und ebenso AgCl mit KBr und KJ. Aber Kali zerlegt AgJ und AgBr nur sehr schwer, viel leichter jedoch das AgCl. Die Elemente haben also ein Bestreben Verbindungen mit gleichen Aequivalenten zu bilden und es ist daher nicht zu verwundern, dass der Verf. durch Aluminium das Baryum nur aus BaO, nicht aber aus BaCl abscheiden konnte.

Darin liegt aber keine Ausnahme für den Einfluss des spec. Gew. der Elemente auf den Verlauf der Reaktion. Nach Wöhler kann durch Al sehr leicht das Ag aus AgJ abgeschieden werden, und ein Gleiches gelang dem Verf. mit Mg. Aber bei sehr hoher Temp. wird sich wahrscheinlich das Al und namentlich Mg durch Ag aus Jod-Aluminium oder -Magnesium ausscheiden lassen, wie ja nach Deville durch Ag das K aus KJ abgeschieden werden kann.

Alle diese Erscheinungen lassen sich aber nach dem Verf. unter Berücksichtigung des Dulong-Petit'schen Gesetzes, aus der mechanischen Theorie der Wärme ableiten. Er findet eine Bestätigung seiner Ansichten in der Zusammensetzung der Erdrinde selbst. So finden sich Al und Si, deren Aequivalente und spec. Wärmen nahezu gleich sind, meist an O gebunden und unter sich verbunden. Fl ist meist an Ca, Cl meist an Na, Ag häufig an J gebunden. Unerklärt bleiben aber die Erscheinungen der sog. *Wahlverwandtschaft.* Wenn man auch einsehen kann, warum z. B. AgO sich mit KJ umsetzt, so bleibt es doch unerklärt warum K sich mit Cl, Br und selbst mit J verbindet, aber nicht Ag oder Zn.

Die Verbindungen, welche chemisch unähnliche Elemente (z. B. K und Cl) bilden, sind beständig und erfolgen in wenigen Verhältnissen, während die Verbindungen analoger Elemente (z. B. Cl u. Br) in mehreren Verhältnissen erfolgen können und wenig beständig sind. Im ersten Falle sind die Eigenschaften der beiden Elemente völlig aufgehoben, im zweiten zeigt die Verbindung fast nur die Summe der Eigenschaften des Cl und Br. Im ersteren Fall erfolgt die Verbindung stets unter mehr oder weniger Wärmeentwickelung, im zweiten Fall selten oder nie. Uebersetzt man sich die Wärme in Bewegung, so wird man zum Schluss geführt, dass die Elementar-Bewegungen der einen Art von Elementen (K, Na u. s. w.) mit den Bewegungen der anderen Elemente (Cl und Br) interferiren, aber unter sich nicht interferiren. Der Grund dieses eigenthümlichen Verhaltens der Elemente liess sich nur aus Hypothesen ableiten, auf die der Verf. einstweilen nicht eingehen will.

Bei den Wärmeerscheinungen der chemischen Reaktionen muss man die Menge Wärme, welche auf eine Volumänderung der Verbindungen verbraucht wird, wohl in Betracht ziehen. Die bei der Vereinigung zweier Körper freiwerdende Menge Wärme ist $T = X + B$, wo X die durch die Verbindung oder die Neutralisation der Eigenschaften frei werdende Wärme ist, und B die auf die Aenderung des Volumens verbrauchte Wärme.

Da durch den Versuch T bekannt, B sich aber berechnen lässt, so wird man X d. h. die blos durch die Verbindung frei gewordene Wärmemenge bestimmen können und nur diese so corrigirten chemischen Aequivalente werden unter sich vergleichbar sein. — Zur Berechnung von B macht der Verf. die Annahme, dass die Elemente in den Verbindungen gleiche Volumina einnahmen, dann ist $B = \frac{V-2v}{2v \cdot d} \cdot C + \frac{V-2v_1}{2v \cdot d_1} \cdot C_1$, wo V, v, v_1 das Atomvolumen, d und d_1 die Ausdehnungscoëfficienten C und C_1 die spec. Wärme der Elemente bedeuten. Auf diese Weise ist z. B. folgende Tabelle berechnet:

	V	Atomvolum		T	B	$T-B$	d u. d_1
	Atomvolum d. Verbindung	d. Metalls v	d. Haloids v_1	(Favre u. Silbermann)			Kubischer Ausdehnungscoëfficient
KCl	37,4	45,4	26,7	+100960	+ 17183	83777	Ag=0,00005973
AgCl	26	10,35	26,7	+ 34800	− 30651	65451	Br=0,001264
AgBr	29,6	10,35	26,7	+ 25618	− 41861	77479	J =0,000856
AgJ	42,7	10,35	25,5	+ 18651	−107757	126408	Cl =0,0013
							K =0,000243.

Indem der Verf. noch den Ausdehnungcoëfficienten der Metalle mit der chemischen Natur derselben vergleicht, kommt er zum Schluss, dass innerhalb gewisser Gruppen von Metallen (Pb, Fe, Ag und Sn oder Zn, Cd, Cu), der Ausdehnungscoëfficient umgekehrt proportional ist der Atomenanzahl in der Einheit des Volumens (d. h. $= \frac{d}{e}$) oder was dasselbe ist, direkt proportional dem Kubus ihrer Entfernungen d. h. $= r^3$.

Ueber das wirksame Princip des Curare.

Von *W. Preyer.*

Boussingault und Roulin stellten 1828 aus dem Curare

ein Alkaloid dar, konnten dasselbe aber nicht krystallisirt erhalten. Ebenso wenig gelang dieses später einigen Gelehrten, die sich mit dem *Curarin* beschäftigten. Der Güte des H. Cl. Bernard verdanke ich eine grosse Menge Curare, das von drei verschiedenen Quellen bezogen war, aus allen drei Sorten vermochte ich aber dasselbe *krystallisirte* Alkaloïd abzuscheiden, das für sich und in seinen Salzen sich noch giftiger zeigte, als das Curare selbst.

Das Alkaloid wurde nach den gewöhnlichen Methoden dargestellt. Eine Modifikation erlitt das Verfahren nur durch die Gegenwart fremder Stoffe (Harz, Gummi, Kalk), welche nach Al. v. Humboldt's Mittheilung, von den Indianern dem Curare beigemengt werden, um Letzteres consistenter und haltbarer zu machen. Das pulverisirte Curare wird nach dem Zusatz einiger Tropfen concentrirter Sodalösung mit absol. Alkohol ausgekocht. Vom alkoholischen Auszug wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Dadurch wird ein unlösliches Harz abgeschieden. Die wässrige Lösung fällt man mit Sublimat, zerlegt den Niederschlag mit Schwefelwasserstoff und erhält so eine noch unreine Lösung der salzsauren Base. Zur völligen Reinigung wiederholt man die Fällung mit Sublimat (oder auch ebenso gut mit Platinchlorid) noch einige Male, bis man endlich eine farblose Lösung der *salzsauren Base* erhält, die beim Verdunsten im Vacuum *krystallisirt.* — Statt durch Sublimat kann man die vom Harz befreite Lösung des Alkaloids, mit einigen Tropfen Salpetersäure ansäuern und durch Phosphormolybdänsäure fällen. Der voluminöse Niederschlag wird durch Barythydrat zerlegt, bei 100° eingetrocknet und dann mit absolutem Alkohol ausgezogen. Aus der alkoholischen Lösung kann durch einen Ueberschuss an wasserfreiem Aether das Alkaloid gefällt werden, doch muss man die weissen Flocken rasch filtriren und sofort in Wasser oder Alkohol lösen, da sie sich an der Luft in braune, ölige Tropfen verwandeln. Die wässrige Lösung des Alkaloids krystallisirt nur selten, nimmt man aber den braunen Rückstand in Chloroform auf, so erhält man eine farblose Lösung, die bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet farblose Krystalle von *Curarin* hinterlässt. Ausser dem salzsauren Salz, habe ich auch das *salpetersaure, schwefelsaure* und *essigsaure Curarin* krystallisirt erhalten. Von den unlöslichen Verbindungen zeigt nur die Platinchlorid-Verbindung einen krystallinischen Anblick. Es ist das einzige Salz, welches ich analysiren konnte, da alle löslichen Salze sich bräunen, sobald man sie selbst bei nur gelinder Wärme zu trocknen versucht. Die Analyse des Platinsalzes des Curarin führte zur Formel $C_{10}H_{15}NPtCl_2$. Es wäre dies aber das erste Mal, dass eine organische Base, sich ohne Zutritt von HCl direkt mit $PtCl_2$ verbindet und ich wage daher über

die Formel des Curarin noch nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Ich muss bemerken, dass sich dieselbe Verbindung bildet, wenn man eine Curarinlösung direkt mit $PtCl_2$ versetzt, oder die salzsaure Base mit diesem Reagenz fällt. Soviel steht fest, dass das Curarin *sauerstofffrei* ist und dass es daher dem von R. Rieth entdeckten *Aribin* an die Seite zu stellen ist. Nur ist Letzteres flüchtig, während das Curarin sich in der Hitze zu zersetzen scheint.

Das *Curarin* ist eine hygroskopische Substanz, von äusserst bitterem Geschmack. Es krystallisirt in vierseitigen, farblosen Prismen, löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol, ist in Chloroform und Amylalkohol wenig löslich und unlöslich in wasserfreiem Aether, Benzol, Terpentinöl und Schwefelkohlenstoff. Es bläut nur schwach das Lackmuspapier, seine Salze röthen aber Letzteres nicht.

Reine concentrirte *Schwefelsäure* ertheilt dem reinen Curarin eine prachtvolle *blaue* Farbe, die ziemlich beständig ist; dadurch unterscheidet sich das Curarin vom Strychnin. Mit *doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure* erzeugt es dieselbe violette Farbe, wie das Strychnin, nur ist beim Curarin die Färbung beständiger. Concentrirte *Salpetersäure* ertheilt dem Curarin eine Purpurfarbe. Das Verhalten des Curarins gegen conc. Schwefelsäure giebt ein bequemes Mitttel ab das Alkaloid im Organismus nachzuweisen. Man braucht nur die Auszüge einzudampfen, den Rückstand mit abs. Alkohol auszuziehen, die alkoholische Lösung zu verdunsten und den Rückstand mit einem Tropfen conc. Schwefelsäure zu versetzen.

Wie es scheint, stammt das Curare von *verschiedenen Strychnos-Arten* ab. Nur dadurch lassen sich die Berichte verschiedener Reisender in Einklang bringen. So scheint namentlich *paullinia curaru* Curarin zu enthalten. H. Cl. Bernard übergab mir drei trockne Früchte dieser Pflanze, welche ich einige Tage lang mit angesäuertem Wasser behandelte. Den röthlichen Auszug versetzte ich mit Soda, verdunstete zur Trockne und zog den amorphen Rückstand mit abs. Alkohol aus. Ich erhielt dadurch einen Körper von eigenthümlichem Geruche und basischer Natur, der in seinen physiologischen Wirkungen sich genau wie Curarin verhielt.

Ich schliesse diese Notiz, indem ich H. Cl. Bernard meinen wärmsten Dank sage, für das mir grossmüthig überlassene Material und die Erlaubniss in seinem Institut diese Untersuchung ausführen zu können. Ebenso schulde ich H. Würtz, in dessen Laboratorium ich die Verbrennungen ausführte, grossen Dank.

Ich hoffe bald weitere Mittheilungen über das Curarin und seine Salze machen zu können.

Ueber das Jodbromäthylen [1]. Von *Pfaundler*. Gebromtes Aethylen C_2H_3Br verbindet sich bei mehrtägigem Erhitzen auf 100° mit conc. Jodwasserstoffsäure zu einer braunen Flüssigkeit, die durch Kalilauge entfärbt wird und bei der fractionirten Destillation zuerst unangegriffenes gebromtes Aethylen, dann eine bei 144° (corr. 147°2) siedende, schwere in Wasser nicht lösliche, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung C_2H_4BrJ liefert. Diese Verbindung zersetzt sich beim Uebergiessen mit einer wässrigen Lösung von salpetersaurem Silber sofort vollständig nach der Gleichung

$$C_2H_3Br,HJ + NAgO_3 = C_2H_3Br + AgJ + NHO_3.$$

Beim Behandeln mit Silberoxydhydrat entsteht Jodsilber aber kein Alkohol $\left.\begin{matrix}C_2H_4Br\\H\end{matrix}\right\}O$, sondern gebromtes Aethylen und Wasser. Essigsaures Silber wirkt auf das Jodbromäthylen in ätherischer Lösung bei 100° nicht ein, bei 125° bilden sich Brom- und Jodsilber, Aldehyd, Essigäther und Essigsäure. Die Menge des Aldehyd's ist sehr beträchtlich. Diese Reaction ist deshalb besonders interessant, weil durch sie eine indirecte Umwandlung des Aethylens in Aldehyd bewirkt wird [2].

(Bull. de la soc. chim. Avril 1865, 242.)

Ueber das Pinakon [3]. Von *E. Linnemann*. Das bei der Einwirkung von Natrium auf Aceton oder Natriumamalgam auf wässriges Aceton entstehende wasserhaltige Pinakon (Pinakonhydrat) spaltet sich bei der Destillation in Wasser und wasserfreies Pinakon $C_6H_{14}O_2$. Durch oft wiederholte, sehr verlangsamte fractionirte Destillation lässt sich letzteres rein erhalten. Es bildet eine farb- und geruchlose, syrupdicke Flüssigkeit von 0,96 spec. Gew. bei 15°, die bei 0° noch nicht erstarrt und bei 176 — 177° (unter 0,738^m Druck) siedet. Es löst sich in Wasser, krystallisirt aber nach kurzer Zeit daraus als Hydrat $C_6H_{14}O_2 + 6H_2O$. Vor Feuchtigkeit geschützt geht es mit der Zeit in eine isomere Modification „*festes Pinakon*" über, welches eine weisse, fein krystallinische, bei 35° — 38° schmelzende und bei 171° — 172° (unter 0,739^m Druck) siedende Masse bildet, die in kaltem Weingeist und Aether leicht, in Schwefelkohlenstoff weniger löslich ist und daraus in Nadeln krystallisirt. In kaltem Wasser ist es schwer, in heissem leicht löslich und krystallisirt daraus als Hydrat [4]. — Beide Modificationen des Pinakons gehen beim Behandeln mit chromsauren Kali und Schwefelsäure leicht in Aceton über, verwandeln sich aber beim Behandeln mit Zink und Salzsäure oder mit Natriumamalgam nicht in Isopropylalkohol. (Ann. d. Ch. u. Ph. Suppl. 3, 374.)

---

1) C = 12; O = 16.

2) Diese Umwandlung erreichte Carius (Ann. d. Ch. u. Ph. 131, 173) schon vollständig beim Erhitzen des Aethylenbromürs $C_2H_4Br_2$ mit Wasser oder Alkohol. F.

3) C = 12; O = 16.

4) Der Verf. beschreibt ausführlich die Eigenschaften des wasserhaltigen Pinakons, ohne dem bereits lange Bekannten etwas Neues hinzuzufügen, nur den Schmelzpunct der nach meinen, von Städeler bestätigten Bestimmungen bei 42° liegt, fand er bei 46°5. F.

Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff das Valylen $C_{10}H_6$.

Von *E. Reboul.*

(Compt. rend. 60, 803.)

Das rohe Valerylenbromid (Gemenge von Di- u. Tetrabromid) wird von einer alkoholischen Kalilösung lebhaft angegriffen. Destillirt man die ganze Masse im Oelbade zur Trockne, so wird aus dem Destilliat durch Wasser ein schweres Oel gefällt. Unterwirft man Letzteres der fraktionirten Destillation, so erhält man: 1) eine zwischen 170° u. 175° siedende Fraktion. Sie besteht fast ganz aus *Valerylendibromid* $C_{10}H_8Br_2$, gemengt mit einer kleinen Menge des Körpers $C_{10}H_8.Br(C_4H_5O_2)$. 2) Zwischen 125° u. 130° siedendes *Bromvalerylen* $C_{10}H_7Br$. 3) Eine kleine Menge einer zwischen 45° u. 50° siedenden, leichten und beweglichen Flüssigkeit das *Valylen*, welches mit einer gewissen Menge *Valerylen* vermengt ist. Die Entstehung dieser Körper erklärt sich aus den Gleichungen:

$$C_{10}H_8Br_2 - HBr = C_{10}H_7Br, \quad C_{10}H_8Br_2 - 2HBr = C_{10}H_6, \quad C_{10}H_8Br_2 - Br_2 = C_{10}H_8, \quad C_{10}H_8Br_2 + C_4H_6O_2 = C_{10}H_8Br.(C_4H_5O_2) + HBr.$$

Das *gebromte Valerylen* $C_{10}H_7Br$ zersetzt sich zum Theil bei der Destillation. Es zersetzt sich langsam auch bei gewöhnlicher Temperatur unter Gelbwerden. In einem Kältegemisch mit Brom behandelt, nimmt es unter Erhitzung zwei und vier Atome Brom auf. — Mit einer ammoniakalischen Kupferchlorürlösung geschüttelt, verwandelt es sich sofort in einen *gelben Körper* $C_{10}H_5Cu_2$, nach der Gleichung $C_{10}H_7Br + 2Cu_2O = C_{10}H_5Cu_2 + Cu_2Br + 2HO$. Der gelbe Körper hält wechselnde Mengen von Kupferoxydul und -chlorür zurück. Das gebromte Valerylen verhält sich demnach gegen ammoniakalisches Cu_2Cl ganz abweichend vom gebromten Acetylen.

Valylen und *Valylenkupfer.* Der eben erwähnte gelbe Körper entsteht auch bei der Einwirkung des ammoniakalischen Kupferchlorürs auf das rohe Valylen, welches den flüchtigsten Bestandtheil der Zersetzungsprodukte des Valerylenbromids mit alkoh. Kali bildete. Durch sein Verhalten gegen Cu_2Cl kann das Valylen leicht von dem beigemengten Valerylen getrennt werden. — Das rohe Valylenkupfer wird rasch durch Decantation mit ammoniakalischem Wasser u. dann mit etwas Wasser gewaschen u. getrocknet, Seine Farbe erinnert an die des Schwefelarsens. Beim Erhitzen

zersetzt es sich plötzlich und hinterlässt einen bedeutenden kohligen Rückstand. Vom Brom wird es unter Entflammung zersetzt, von rauchender Salpetersäure unter Erglühen. Wurde das Valylenkupfer aus gebromtem Valerylen bereitet, so enthält es noch etwas Cu_2O und Cu_2Br beigemengt, bei der Darstellung aus Valylen hält es etwas Cu_2Cl zurück.

Mit ammoniakalischer Silberlösung wird ein weisser, der Kupferverbindung analoger Körper erhalten.

Um aus der Kupferverbindung den freien Kohlenwasserstoff zu erhalten, übergiesst man dieselbe mit verd. Salzsäure in möglichst geringem Ueberschuss. Der Kolben wird in ein Wasserbad gesetzt und das Wasser dann zum Kochen erhitzt. Man fängt den entwickelten Kohlenwasserstoff in einem Kältegemisch auf und unterbricht die Operation sowie Wasser mit überzugehen beginnt. Wenn man das Gemenge sofort zum Kochen erhitzt, so geht mit den Wasserdämpfen eine chlorhaltige Flüssigkeit über, wahrscheinlich salzsaures Valylen.

Das *Valylen* $C_{10}H_6$ ist eine leichte Flüssigkeit, die bei 50° siedet und einen Geruch hat, der gleichzeitig an Knoblauch u. Blausäure erinnert. Uebergiesst man dasselbe in einem Kältegemisch mit Brom, so verwandelt es sich unter Erhitzung in eine krystallinische Masse, die mit einer dicken Flüssigkeit gemengt ist. Die Krystalle sind *Valylensexbromid* $C_{10}H_6Br_6$, die Flüssigkeit ist ein Gemenge von Sex- Tetra- u. vielleicht Di-Bromid.

Ueber einige Bestandtheile der Fleischflüssigkeit.

Von *H. Limpricht.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 133, 293.)

Der nach Liebig's Vorschrift aus 200 Pfd. Pferdefleisch bereitete wässrige Auszug wurde verdunstet. Nachdem das zuerst angeschossene *Kreatin* herausgenommen war, setzte die weiter abgedampfte Flüssigkeit häutige und gallertartige Massen ab, die sich durch wiederholtes Auflösen in Wasser und Fällen mit absolutem Alkohol in ein leichtes blendend weisses Pulver verwandelten. Die Untersuchung zeigte, dass es *Dextrin* war [1]). Aus der

1) Das zuerst ausgeschiedene Dextrin enthielt noch eine in kleinen gelblichen Warzen krystallisirende, in Wasser und gewöhnl. Alkohol leicht in absolutem Alkohol unlösliche Substanz, welche mit Salzsäure ein in gelben Prismen krystallisirendes Salz lieferte und aus deren Lösung salpetersaures Silber eine weisse Silberverbindung fällte, die aus heisser verdünnter Salpetersäure in harten gelben Warzen krystallisirte. Aus den Analysen

abfiltrirten Flüssigkeit wurde mit absolutem Alkohol noch eine grosse Menge (im Ganzen etwa 400 Grm.) Dextrin gefällt. In dem Fleische zweier anderer Pferde konnte der Verf. kein Dextrin finden, die Leber des einen aber, welches gut mit Hafer gefüttert war, enthielt statt des Glycogen's grosse Mengen Dextrin. Im Ochsen- und Fischfleisch konnte kein Dextrin aufgefunden werden.

Die Lösung in absolutem Alkohol wurde mit verd. Schwefelsäure versetzt, der aus SK_2O_4 und *Kreatinin* bestehende Niederschlag abfiltrirt, aus dem Filtrat durch Destillation der Alkohol und durch Schütteln mit Aether die *Milchsäure* entfernt, darauf wieder in absolutem Alkohol gelöst und stehen gelassen. Nach 8 Tagen hatten sich Krystalle von *Taurin* und *Sarkin* abgesetzt, welche leicht mittelst Wasser getrennt werden konnten. Aus der von diesen Krystallen abgegossenen Lösung konnte nichts Krystallinisches mehr abgeschieden werden.

Das in absolutem Alkohol Unlösliche wurde in wenig Wasser gelöst und in einem Zeitraum von 4 Wochen nach und nach mit dem mehrfachen Vol. Weingeist vermischt, bis dieser keine Trübung mehr erzeugte. Es hatte sich eine grosse Menge Dextrin syrupförmig abgeschieden. Die abgegossene Flüssigkeit wurde nach dem Abdestilliren des Weingeistes mit Bleiessig versetzt und dadurch *Inosit* gefällt, die abfiltrirte Flüssigkeit gab mit essigsaurem Quecksilberoxyd einen viel *Sarkin* enthaltenden Niederschlag und die von diesem filtrirte Flüssigkeit lieferte nach dem Behandeln mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen und Vermischen mit Weingeist noch Krystalle von *Taurin*.

Von besonderm Interesse ist das Vorkommen des Dextrins, Taurins und Inosits im Pferdefleische (das Harz war nicht mit verarbeitet).

Das gereinigte Dextrin war ein lockeres weisses Pulver, das in Wasser erst durchscheinend wurde und sich dann langsam auflöste. Es war nach der Formel $C_6H_{10}O_5$ zusammengesetzt und lenkte die Polarisationsebene nach rechts ($[\alpha]$ ungefähr $= + 150^0$). Bei der Gährung mit Käse und Kreide liefert es gewöhnliche Milchsäure, beim Kochen mit verd. Schwefelsäure und mit Speichel verwandelte es sich in Zucker, der beim Verdunsten im Vacuum als nicht krystallisirender Syrup zurückblieb, nur ein einziges Mal verwandelte er sich nach 8 Tagen im Sonnenlichte in eine dem Traubenzucker vollkommen gleichende Krystallmasse. Seine Zusammensetzung wurde $= C_6C_{14}O_7$, seine spec. Drehkraft $[\alpha] = + 52^0 8$ gefunden, er reducirte aus der Fehling'schen Lösung genau so viel Kupfer

---

ergiebt sich für diese Substanz nahezu die Formel $C_4H_8N_2O_2$ für das salzsaure Salz $C_4H_8N_2O_2 + HCl$ und für die Silberverbindung $C_4H_6Ag_2N_2O_2$.

wie der Traubenzucker und verwandelte sich bei der Gährung in gewöhnliche Milchsäure. Eine Verbindung mit Kochsalz konnte nicht dargestellt werden. Der Verf. lässt es unentschieden ob dieser Dextrinzucker identisch mit Traubenzucker ist. —

Inosinsäure. Diese Säure ist bisher nur von Liebig untersucht, der sie zuweilen, nicht immer, aus der Fleischflüssigkeit erhielt. Gregory konnte sie nur aus Hühnerfleisch gewinnen, alle andern Chemiker vermochten sie weder im Fleisch noch in andern Organen nachzuweisen. Der Verf. hat zweimal aus Häringen und Hornfischen Barytsalze erhalten, die in ihren äussern Eigenschaften unter einander und mit Liebig's inosinsaurem Baryt übereinstimmten, aber verschiedene Zusammensetzung hatten.

1) *Säure aus Häringen.* Die Fleischflüssigkeit von 400 Häringen wurde durch Kochen vom Albumin befreit, mit Barytwasser ausgefällt, eingedampft, das herauskrystallisirte Kreatin entfernt und mit verd. Schwefelsäure versetzt. Der Niederschlag bestand aus $SBa_2\Theta_4$, $SK_2\Theta_4$ und Protsäure. Das Filtrat wurde wieder mit Barytwasser neutralisirt, filtrirt und zum dünnen Syrup verdunstet. Beim Erkalten schied sich Kreatin und ein schwer lösliches Barytsalz ab. Letzteres durch Umkrystallisiren gereinigt, bildete perlmutterglänzende in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter lösliche Blättchen, deren Zusammensetzung durch die Formel $\Theta_{13}H_{17}Ba_2N_5\Theta_{14}+8H_2\Theta$ ausgedrückt werden kann. Ein anderes Mal erhielt der Verf. aus 600 Häringen bei gleicher Behandlung keine Spur dieses Salzes.

2) *Säure aus Hornfischen.* Die Fleischflüssigkeit wurde nach Entfernung des Albumins und Ausfällung mit Kalkmilch im Wasserbade eingedampft, das herauskrystallisirte Kreatin entfernt und mit essigsaurem Silber gefällt. Der Niederschlag wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Filtrat concentrirt und mit Barytwasser neutralisirt. Das Barytsalz ist sehr ähnlich dem aus Häringen erhaltenen. Getrocknet, schmilzt es harzartig beim Uebergiessen mit kochendem Wasser. Die Analyse ergab die Formel $\Theta_{10}H_{14}Ba_2N_4\Theta_{11}$. Die aus diesem Salze abgeschiedene Säure bleibt beim Verdunsten als Syrup zurück, scheidet sich aber aus heissem verd. Alkohol in krystallinischen Körnern ab.

Ueber die phosphorsauren Salze des Thalliums.

Von *Lamy.*

(Compt. rend. 60, 741.)

Alle diese Salze sind weiss, fast alle löslich in Wasser und

unlöslich in Weingeist. Sie werden durch *Salzsäure* und die nicht zu verdünnten Lösungen in der Kälte auch durch *Salpetersäure* gefällt.

Alkalien fällen weisses, dreibasisches Salz. *Kohlensaure Alkalien* bewirken keinen Niederschlag, bei Gegenwart der Letzteren erzeugen auch freie Alkalien keine Fällung.

Das *neutrale phosphorsaure Thallium* $PO_5.2ThlO.HO + HO$ wird durch Neutralisiren von Phosphorsäure mit kohlensaurem Thallium in der Hitze dargestellt. Es ist so löslich, dass die wässrige Lösung erst beim Eindampfen bis zur Syrupconsistenz Krystalle liefert. Es reagirt alkalisch. Beim Erhitzen verliert es alles Wasser und geht über in glasiges *neutrales phosphorsaures* Thallium. — Es kann auch ohne Krystallwasser erhalten werden, aber dann hat es einen grossen Theil seiner Löslichkeit eingebüsst.

Das *saure Salz* $PO_5.ThlO.2HO$ wird durch Vermischen einer Lösung des neutralen Salzes mit Phosphorsäure bis zur deutlich sauren Reaktion erhalten. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in schönen, perlmutterglänzenden Blättern. In der Hitze verliert es 1 und 2HO und geht dann in Pyro-, resp. Meta-phosphorsaures Salz über.

Das *basische Salz* $PO_5.3ThlO$ wird einfach durch Versetzen einer Lösung der vorigen Salze mit Ammoniak erhalten. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, schmilzt erst bei Dunkelrothgluth und giebt beim Erkalten eine weisse krystallinische Masse von 6,8 spec. Gew. bei 10^0.

Das *neutrale pyrophosphorsaure Thallium* $PO_5,2ThlO$ wird auf die beim neutralen phosphorsauren Salze angegebene Weise gewonnen. Es krystallisirt aus Wasser in prachtvollen, durchsichtigen, scharfen Prismen.

Das *saure Salz* $PO_5,ThlO.HO$ wird durch vorsichtiges Erhitzen des sauren phosphorsauren Salzes gewonnen. Es ist löslicher als das vorige Salz.

Glüht man endlich das saure phosphorsaure Thallium, oder ein phosphorsaures Ammoniak-Thallium (durch Einwirkung des Ammoniaks auf eines der vorstehenden Salze erhalten), so hinterbleibt *metaphosphorsaures Thallium* $PO_5,ThlO$, das im ersteren Falle sehr wenig, im anderen aber leicht löslich ist.

Die *arsensauren Salze* des Thalliums ähneln den phosphorsauren.

Ueber abnorme Dampfdichten.

Von *A. Würtz.*

(Compt. rend. 60, 728.)

Der Verf. hat von 153° an, bei stets wechselnder Temperatur, bis zu 360° die Dampfdichte des *Bromwasserstoff-Amylens* bestimmt. Die hierzu verwandte Substanz war durch wiederholtes Destilliren im Vacuum gereinigt. Das Bromwasserstoff-Amylen siedet bei 113° (corr.) unter dem Drucke von 762 Mill. Es kann auf 360° erhitzt werden, ohne sich zu schwärzen. Bei 0° hat es ein spec. Gew. = 1,227. — Aus den Beobachtungen des Verf.'s ergiebt sich, dass dieser Körper zwischen 153° und 185° die normale Condensation zeigt. Von da ab verringert sich die Dampfdichte sehr rasch bis zu 248° und von 248°—360° nimmt sie nur allmälich ab und bei 360° endlich zeigt sie die abnorme Condensation auf 4 Vol. Hierbei zerfällt die Verbindung in Amylen und HBr, die sich beim Erkalten wieder vereinigen, eine kleine Menge HBr bleibt dabei immer unverbunden. Bei diesen Bestimmungen kommt es übrigens sehr darauf an, ob sie rasch oder langsam ausgeführt werden. Zwei Bestimmungen bei 225° ergaben z. B. die Dampfdichte = 4,69 und = 3,69, je nachdem der Körper rasch erhitzt war, oder 10 Min. lang bei dieser Temperatur erhalten wurde. Aus der ungleichmässigen Abnahme der Dampfdichte bei steigender Temperatur folgt, dass bei niederen Temperaturen schon ein kleiner Theil der Verbindung zerlegt wird, dass aber über 250° die geringe Menge des noch unzerlegten, und in dem Dampfe seiner Zersetzungsproducte befindlichen, Körpers, der Zerlegung widersteht.

Bei 150° zeigt das Bromwasserstoff-Amylen eine normale Dampfdichte, würden also beide Bestandtheile dieser Verbindung bei 150° zusammentreten, so würden sie sich vollständig verbinden. Bei 314° ist die Dampfdichte des Körpers nur noch=2,98, sein Dampf besteht daher bei dieser Temperatur aus 13,8 Thl. der unzerlegten Verbindung und aus 86,2 Thl. eines Gemenges von Amylen und BrH. Treten daher bei 314° Amylen und HBr zusammen, so werden sie sich nur theilweise verbinden können, bis eben in 100 Thl. des Gemenges 13,8 Thl. der Verbindung enthalten sind. Aber diese theilweise Vereinigung kann genügen um Wärme zu erzeugen. Daraus würde sich dann auch die von Deville beobachtete Wärmeentwicklung erklären beim Zusammentreffen von auf 360° erhitzten Ammmoniak- und Salzsäure-Dampf[1]).

Das *Jodwasserstoff-Amylen* zersetzt sich beim Erhitzen theil-

1) Vergl. Wanklyn. Diese Zeitsch. 1865, 153.

weise in Amylen und HJ. Viel beständiger ist aber *Bromwasserstoff-Caprylen*. Es zeigt noch bei 277° nahezu eine normale Condensation.

Ueber die Succinaminsäure.

Von *R. Teuchert.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 184, 136.)

Aequivalente Mengen Succinimid und Barythydrat wurden in *nur wenig erwärmter* Lösung zusammenfiltrirt und dann im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet. Es blieb ein dicker klarer Syrup, der beim Stehen an der Luft zu einer warzigen Krystallmasse erstarrte. Durch Auflösen in Wasser wurde etwas bernsteinsaurer Baryt entfernt. Nach abermaligem Verdunsten im Vacuum löste sich der Syrup vollständig in Wasser auf und auf Zusatz von Alkohol schieden sich jetzt kleine concentrisch gruppirte Krystallnadeln ab, die, nochmals in Wasser gelöst und mittelst Alkohol abgeschieden, reiner succinaminsaurer Baryt $C_4H_6BaNO_3$ waren. In Wasser ist dieses Salz sehr leicht, in verdünntem Alkohol etwas löslich, in absolutem Alkohol und Aether ganz unlöslich. Für sich erhitzt verändert es sich bei 100°—130° nicht, bei höherer Temperatur schmilzt es und zersetzt sich unter Abgabe von Wasser, kohlensaurem Ammoniak und brenzlichen Producten. Beim Kochen seiner wässrigen Lösung scheidet sich bernsteinsaurer Baryt aus und gleichzeitig entwickelte sich Ammoniak. Dieselbe Zersetzung erleidet das trockne Salz bei längerem Aufbewahren. Mit Kalihydrat entwickelt die Lösung schon in der Kälte Ammoniak.

Zur Darstellung der freien Säure wurde die Lösung des Barytsalzes mit etwas weniger als der nöthigen Menge Schwefelsäure versetzt, dann die ganze Masse im Vacuum verdunstet, mit verdünntem Alkohol ausgezogen und wieder im Vacuum verdunstet. Es schieden sich grosse, dem Anschein nach rechwinklige Prismen ab, welche unzweifelhaft die freie Succinaminsäure waren, aber selbst durch mehrmaliges Umkrystallisiren nicht vollständig rein u. barytfrei erhalten werden konnten. Als das Barytsalz ganz genau mit Schwefelsäure zersetzt wurde, so dass die Lösung weder Baryt noch Schwefelsäure enthielt, blieb beim Verdunsten im Vacuum nur bernsteinsaures Ammoniak zurück.

Succinaminsaures Silber $C_4H_6AgNO_3$. Eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber erzeugt in der conc. Lösung des Barytsalzes einen weissen krystallinischen Niederschlag. Wird derselbe abfiltrirt, so scheidet sich aus dem Filtrat nach einigen Tagen das-

selbe Salz in wohlausgebildeten glänzenden rhombischen Säulen aus. Am Lichte schwärtzt es sich rasch. In Wasser ist es schwer, in Alkohol nicht löslich. Die wässrige Lösung scheint sich beim Kochen nicht zu zersetzen, wird aber das Salz in kochendes Wasser gebracht, so überzieht es sich mit einer schwarzen Schicht u. löst sich nicht auf. Beim Erhitzen auf 180° zersetzt es sich noch nicht. — In seinen Eigenschaften unterscheidet sich dieses Salz wesentlich von dem von Laurent u. Gerhardt durch Kochen des Succinimidsilbers mit sehr verdünntem Ammoniak dargestellten succinaminsauren Silbers. Der Verf. hat deshalb Laurent u. Gerhardt's Versuch wiederholt und dabei ein Silbersalz erhalten, welches allerdings die von diesen Chemikern angegebenen Eigenschaften besass, aber nach der Formel $2\left(N\left\{\begin{matrix}C_4H_4O_2\\Ag\end{matrix}\right.\right)+\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$ zusammengesetzt war u. demnach als Silbersuccinimidhydrat zu betrachten wäre.

Succinaminsaures Kupfer $C_4H_6CuNO_3$. Die mit Kupfervitriol ausgefällte Lösung des Barytsalzes hinterlässt im Vacuum ein dunkelspangrünes, aus mikroskopischen rhombischen Blättchen bestehendes Pulver, welches in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol ganz unlöslich ist und beim Kochen mit Wasser sich unter Abscheidung von bernsteinsaurem Kupfer und Kupferoxyd zersetzt. Beim Aufbewahren zersetzt es sich allmälig, beim Erhitzen beginnt die Zersetzung bei 150°.

Succinaminsaures Blei $C_4H_6PbNO_3$ wurde durch Erhitzen von Succinimidlösung mit überschüssigem Bleioxyd, Verdünsten im Vacuum, Wiederauflösen des zurückbleibenden Syrups in Wasser, Behandeln der Lösung mit Kohlensäure und hinzufügen von Alkohol in schönen fast zolllangen concentrisch gruppirten, in Wasser leicht löslichen Krystallnadeln erhalten. Das auf ähnliche Weise von Fehling früher erhaltene Bleisalz $3(C_8H_5O_4N+HO)+2PbO$ scheint ein basisches Salz, vielleicht $6(C_4H_6PbNO_3)+Pb_2O$ zu sein.

Succinaminsaures Zink $C_4H_6ZnNO_3$. Kleine glänzende, sternförmig vereinigte Prismen, in Wasser leicht, in verdünntem Alkohol kaum löslich, in absolutem Alkohol unlöslich.

Succinaminsaures Cadmium $2(C_4H_6CdNO_3)+H_2O$, bildet eine strahlige Krystallmasse oder wohlausgebildete kleine Krystalle und ist in Wasser leicht, in Alkohol nicht löslich.

Succinaminsaures Mangan $2(C_4H_6MnNO_3)+5H_2O$, bleibt beim Verdunsten im Vacuum als rosenroth gefärbter Syrup zurück welcher an der Luft zu einer warzigen Krystallmasse gesteht, die nach abermaligem Auflösen und Verdunsten eine strahlige Krystallmasse oder Zusammenhäufungen nadelförmiger Krystalle bildet. Es ist in Wasser und verdünntem Alkohol sehr leicht löslich und an der Luft zerfliesslich.

Succinaminsaure Magnesia $G_4H_6MgNO_3 + 3H_2O$, bleibt beim Verdunsten als strahlig warzenförmige Krystallmasse, aus der durch theilweises Wiederauflösen und Wiederverdunstenlassen ausgebildete Krystalle erhalten werden können.

Succinaminsaures Kali konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Ueber die Gewinnung von Cäsium und Rubidium in chemisch reinem Zustande.

Von *W. Heintz.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 129.)

Das Nauheimer Mutterlaugensalz wurde zuerst nach der von Böttger vorgeschriebenen Weise von einem grossen Theil unhaltigen Salzes befreit, so dass aus einem Centner Salz etwa 60 Pfd. einer an Rubidium und Cäsium reicheren Mutterlauge erhalten wurde. Diese wurde dann mit 2 Th. Wasser verdünnt und siedend heiss mit einer ebenfalls heissen und sehr verdünnten Platinchloridlösung versetzt. Nach einiger Zeit entstand der Niederschlag und nach dem Erkalten war alles Cäsium und Rubidium gefällt. Aus dem Niederschlage wurden durch gelindes Glühen im Wasserstoffstrome die Chlormetalle dargestellt und die sehr verdünnte heisse Lösung derselben mit heisser Platinchloridlösung partiell ausgefällt. Durch öftere Wiederholung dieser Fällung gelang es Rubidium und Cäsium von Kalium zu trennen und selbst Chlorcäsium zu erhalten, welches auch von Chlorrubidium vollkommen frei war, allein diese Trennungsmethode der beiden Metalle ist weder bequem noch vortheilhaft und es ist die Methode von Bunsen, welche auf der grossen Löslichkeit, ja Zerfliesslichkeit des neutralen weinsauren Cäsiums und der Schwerlöslichkeit des sauren weinsauren Rubidiums beruht derselben bei Weitem vorzuziehen. Zu dem Ende verwandelt man die Chlormetalle in schwefelsaure Salze; diese in die Oxydhydrate neutralisirt mit Weinsäure und fügt dann noch eben so viel Weinsäure hinzu. Das ausgeschiedene saure weinsaure Rubidium wird durch Umkrystallisiren gereinigt, sämmtliche Mutterlaugen zur Trockne verdunstet, $^5/_{12}$ des Rückstandes geglüht, dann mit Wasser ausgezogen und der Auszug dem nicht geglühten Theil des weinsauren Salzes hinzugefügt Man löst durch Kochen und verdunstet zur Trockne. Die Trennung geschieht dann ganz in der Weise wie sie Bunsen vorgeschrieben hat. Die erwähnte Abänderung der Methode beruht darauf, dass das saure weinsaure Rubidium mehr als achtmal so viel Wasser zur Lösung bedarf, als

das entsprechende Cäsiumsalz und dass deshalb in den Mutterlaugen von der Umkrystallisation des ersteren Salzes von diesem circa der achte Theil von der Menge des Cäsiumsalzes enthalten sein muss.

Der Verf. fand Allen's Angabe bestätigt, dass im kohlensauren Cäsium das Rubidium viel schwerer spectralanalytisch aufgefunden werden kann als im Chlorcäsium, weil das kohlensaure Rubidium sehr viel schwerer flüchtig ist als das kohlensaure Cäsium.

Ueber die Löslichkeit einiger Metalloxyde in geschmolzenen ätzenden Alkalien.

Von *St. Meunier.*

(Compt. rend. 60, 557.)

Trägt man in geschmolzenes Aetzkali *Quecksilberoxyd* in kleinen Portionen ein, so löst sich Letzteres sehr leicht und ohne alle Gasentwickelung. Man erhält bei reinem Material eine farblose, sonst eine mehr oder minder grüne Flüssigkeit. Die Menge des gelösten Quecksilberoxyds ist bedeutend, kann aber nicht genau bestimmt werden. In dem Masse nämlich als die Menge des aufgenommenen Quecksilberoxyds steigt, erhöht sich die Temperatur der Lösung und es entweicht viel Sauerstoff. Alles neu hinzugefügte Quecksilberoxyd dient dann nur dazu, das zerstörte zu ersetzen. Zugleich wird die Masse gelb und immer dickflüssiger. Um ein Produkt von constanter Zusammensetzung zu erhalten, erhitzt man das Kali in einer Silberschale und trägt, noch ehe alles Kali geschmolzen ist, Quecksilberoxyd ein, aber viel weniger als zur vollen Sättigung des Kalis erforderlich ist. Sobald alles Quecksilberoxyd gelöst ist, lässt man sehr langsam erkalten. Die völlig erkaltete violettbraune Masse, behandelte man mit nur so viel Wasser als zur Lösung des überschüssigen Kalis erforderlich ist. Man erhält ein violettes Pulver und ein viel leichteres grünlich graues Pulver, die durch Decantation von einander getrennt werden können. Man trocknet die Pulver auf unglasirtem Porzellan. Ihre Zusammensetzung ist noch nicht ermittelt. Unter dem Mikroskop erscheint das violette Pulver grösstentheils in durchsichtigen Krystallen, das andere amorph.

Der violette Körper zersetzt sich durch anhaltendes Waschen. Aber selbst nach vierstündigem Kochen mit destill. Wasser enthielt er noch ziemlich viel Kali. Das beigemengte Kali entfernt man daher am besten durch abs. Alkohol, oder lässt die Verbindung

etwas an der Luft zerfliessen. Nur ist es in diesem Falle sehr schwer den beigemengten grünen Körper zu entfernen.

Giesst man die Lösung des Quecksilberoxyds im Kali tropfenweise in Wasser, so fällt ein gelber, dem Quecksilberoxyd sehr ähnlicher Niederschlag heraus, der stets kalihaltig ist. Er nähert sich in seinen Eigenschaften dem grünen Körper. Man erhält ihn auch, wenn man die Lösungen längere Zeit im Schmelzen erhält.

Obige Reaktionen können mit gelbem oder rothem Quecksilberoxyd angestellt werden. Aetznatron wirkt darauf wie Aetzkali. Man erhält bei gleicher Behandlung ein orangebraunes, krystallinisches Pulver.

Wismuthoxyd löst sich leicht in geschmolzenen Aetzkali oder Aetznatron. Man erhält grauweisse, krystallinische Pulver. Ihre Darstellung erfordert grosse Vorsicht, da sich bei dieser Operation das Wismuthoxyd leicht höher oxydirt. Ebenso löst sich *Cadmiumoxyd* in Aetzkali und Aetznatron und bildet graue, amorphe Verbindungen.

Ueber die Synthese der Aether [1]).

Von *E. Frankland* u. *B. F. Duppa.*

Compt. rend. 60, 853.

Die Verf. haben nach einander Natrium und Jodmethyl oder Jodäthyl auf Essigäther einwirken lassen und dabei ausser den schon von **Geuther** entdeckten Verbindungen (Jahresb. 1863, 324) noch andere Produkte erhalten. Bei der Einwirkung des Jodmethyls entstehen als Hauptprodukte zwei ätherische Flüssigkeiten, deren Formeln sich einstweilen so schreiben lassen: $\left.\begin{matrix} CO \\ C_4H_7 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O_2$ und $\left.\begin{matrix} CO \\ C_5H_9 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O_2$. Diese Körper werden durch Barytwasser schon in der Kälte zersetzt, in Kohlensäure, Alkohol und zwei neue Aetherarten, deren Formel sich vorläufig durch $\left.\begin{matrix} C_4H_7 \\ H \end{matrix}\right\} O$ und $\left.\begin{matrix} C_5H_9 \\ H \end{matrix}\right\} O$ ausdrücken lassen. — *Jodäthyl* liefert analoge Produkte.

Synthese der Buttersäure. Natrium löst sich bei gelindem Erwärmen unter Wasserstoffentwickelung in Essigäther auf. Beim Erkalten gesteht die Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse, die beim Mischen mit Jodäthyl unter Erwärmung viel NaJ abscheidet. Zur völligen Zerlegung erhitzt man das Gemenge im Digestor noch einige Stunden lang auf 100°. Dann unterwirft man das rohe

1) C = 12; O = 16.

Produkt der Einwirkung mit Wasser der Destillation. Die auf dem Destillate schwimmende ätherische Schicht wird abgehoben und, nach dem Entwässern über CaCl, destillirt, wobei zunächst eine beträchtliche Menge Aether übergeht. Dann steigt das Thermometer auf 70°, zwischen 70° und 80° geht etwas unzersetzter Essigäther über, und von da ab steigt das Thermometer allmälig bis auf 250°. Die zwischen diesen Temperaturen übergehenden Antheile werden durch wiederholtes Fraktioniren von einnigen später zu beschreibenden Beimengungen befreit und spalten sich endlich in zwei bei 118°—122° und bei 150°—157° siedende Flüssigkeiten, die in beträchlicher Menge erhalten werden. Nach dem Behandeln derselben während einiger Stunden mit kochendem Baryt zeigen beide Flüssigkeiten den constanten Siedepunkt 119° und 151°.

Der bei 119° siedende Körper entspricht der Formel $C \left\{ \begin{array}{l} C_3H_7 \\ O \\ O.C_2H_5 \end{array} \right.$

Sein Siedepunkt fällt genau mit dem des Buttersäure-Aethers zusammen. Ebenso die Dampfdichte (gef. = 3,96) und das spec. Gew. (gef. bei 0 = 0,8942). Das spec. Gew. des Buttersäure-Aethers bei 0° ist = 0,9019.

Die Verf. wollen durch weitere Versuche entscheiden, ob die so erhaltene Buttersäure identisch ist mit der Gährungsbuttersäure. Sie bemerken einstweilen, dass obgleich ihr Aether in sehr verdünntem Zustande einen obstartigen Geruch zeige, derselbe doch wesenlich verschieden sei von dem Geruche des käuflichen sog. Ananas-öles. Die Dämpfe des von den Verf. erhaltenen Aethers im concentrirten Zustande eingeathmet, reizen zum Husten und erinnern darin mehr an den Valeriansäure-Aether.

Die Bildung des Buttersäure-Aethers aus dem Essigäther erklärt sich durch die Gleichungen:

$$2C_4H_8O_2 + 2Na = 2C_4H_7NaO_2 + 2H$$
$$C_4H_7NaO_2 + C_2H_5J = C_6H_{12}O_2 + NaJ.$$

Eine Säure von der Zusammensetzung der Buttersäure bildet sich auch, wenn man 2 Atome Natrium auf Essigäther wirken lässt und dann das Produkt mit Jodmethyl behandelt:

$$C_4H_8O_2 + 2Na = C_4H_6Na_2O_2 + 2H$$
$$C_4H_6Na_2O_2 + 2CH_3J = C_6H_{12}O_2 + 2NaJ.$$

Es ist also klar, dass eine Säure von der Zusammensetzung der Buttersäure auf dreierlei Weise dargestellt werden kann, 1) durch Eintritt von Propyl C_3H_7 in Kohlensäure, 2) durch Substitution von 1H durch Aethyl in der Essigsäure oder 3) durch Substitution von 2H durch 2 Mol. Methyl in derselben Säure. Die Aether dieser Buttersäure erhalten demnach je nach ihrer Entstehung folgende Formeln:

$$C\begin{cases}C_3H_7\\O\\OC_2H_5\end{cases}\qquad C\begin{cases}C\begin{cases}C_2H_5\\H_2\end{cases}\\O\\OC_2H_5\end{cases}\qquad C\begin{cases}C\begin{cases}(CH_3)_2\\H\end{cases}\\O\\OC_2H_5\end{cases}$$

Synthese der Capronsäure. Diese Säure lässt sich leicht erhalten durch die Einwirkung von Jodäthyl auf den Dinatrium-Essigäther:

$$C_4H_6Na_2O_2 + 2C_2H_5J = C_8H_{16}O_2 + 2NaJ.$$

Der *Diäthyl-Essigsäure-Aether* siedet constant bei 151°. Den Siedepunkt des Capronsäure-Aethers fand Lerck bei 120°, u. Fehling bei 162°. Das spec. Gew. ihres Aethers fanden die Verf. bei 0° = 0,8822 (Fehling giebt das spec. Gew. des Capronsäure-Aethers bei 18° = 0,882 an), und seine Dampfdichte, der Theorie entsprechend = 4,98.

Das *Diäthylessigsaure Silber* ist in Wasser leichter löslich als das capronsaure Silber (mit Capronsäure aus Cyanamyl bereitet). Auch zeigt Ersteres verästelte Krystallisationen, während Letzteres in breiten u. dünnen Blättern anschiesst.

Die Verf. setzen ihre Untersuchungen in verschiedenen Reihen fort.

Ueber eine allgemeine Bildungsweise der fetten Säuren.

Von *Th. Harnitz-Harnitzky.*

(Compt. rend. 60, 923.)

In derselben Weise, wie es dem Verf. gelang Benzoësäure künstlich zu erzeugen (Ann. Chem. Pharm. 132, 72), hat der Verf. nun auch die fetten Säuren erhalten, nämlich durch Einwirkung des Phosgengases auf Sumpfgas und dessen Homologe.

Synthese der Essigsäure. Sumpfgas und Chlorkohlenoxyd werden in einer auf 120° erhitzte Retorte zusammengebracht. Die Verbindung erfolgt unter Salzsäure-Entwickelung. Bei der grossen Flüchtigkeit des entstehenden Chloracetyls und dem raschen Gasstrom wurde in der an die Retorte befestigten Vorlage nur wenig Chloracetyl erhalten. Jedoch genügend um die vollkommene Identität des erhaltenen Produktes mit Chloracetyl nachweisen zu können. Das meiste Chloracetyl war durch den heissen Gasstrom in die mit der Vorlage verbundene Waschflasche übergeführt worden, welche verdünnte Natronlauge enthielt. Als nach beendigter Operation die vorgelegte Natronlauge eine saure Reaktion zeigte, wurde dieselbe zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung hinterliess beim Abdampfen

essigsaures Natron, aus welchem durch Destillation mit Schwefelsäure freie *Essigsäure* gewonnen wurde. Letztere an Silberoxyd gebunden, gab ein in schönen Nadeln krystallisirendes Salz, welches genau die Zusammensetzung des essigsauren Silbers besass. — Die Bildung der Essigsäure, folgt aus der Gleichung:

$$CH_4 + COCl_2 = C_2H_3O.Cl + HCl.$$

Synthese der Capronsäure. Die Einwirkung des Chlorkohlenoxyds auf *Amylwasserstoff* verläuft genau so, wie die auf Sumpfgas. In der abgekühlten Vorlage hatte sich eine ölige Flüssigkeit abgesetzt, welche durch Erwärmen im Wasserbade vom beigemengten Kohlenwasserstoff befreit wurde. Wegen der beigemengten Chlor-Substitutionsprodukte des Amylwasserstoffs konnte für das gebildete *Capronsäure-Chlorid* kein constanter Siedepunkt beobachtet werden. Es wurde deshalb die zwischen 115° und 140° übergegangene Portion in absoluten Alkohol gegossen und dadurch ein bei 161°—163° siedender Aether erhalten, welcher den Geruch u. die Zusammensetzung des *Capronsäure-Aethers* besass. — Die wie im ersten Versuch vorgeschlagene Natronlauge wurde zur Trockne abgedampft, und der Rückstand mit Schwefelsäure übergossen. Es schied sich eine ölige Schicht ab, welche den sehr charakteristischen Geruch der Capronsäure zeigte. Die Säure wurde mit Baryt neutralisirt und das erhaltene Barytsalz aus siedendem Weingeist umkrystallisirt. Beim Erkalten schossen Nadeln an, welche an der Luft matt wurden und genau dieselbe Menge Baryt enthielten wie capronsaurer Baryt.

Durch diese Versuche wird es wahrscheinlich, dass sich auch alle übrigen Fettsäuren auf eine gleiche Weise werden zusammensetzen lassen.

Ueber eine Bildungsweise des Acetons.

Von *Ch. Friedel.*

(Compt. rend. 60, 930.)

Natrium-Methylat liefert beim Erhitzen mit *Chloraceten*, wie der Verf. gefunden hat, Aceton, nach der Gleichung:

$$C_2H_3Cl + CH_3NaO = C_3H_6O + NaCl.$$

Eine der angewandten Menge des Chloracetens äquivalente Menge Natrium wurde in sorgfältig gereinigten und entwässerten Holzgeist gelöst, der überschüssige Holzgeist abdestillirt und der Rückstand in kleinen Portionen mit Chloraceten übergossen. Die Reaktion verläuft sehr ruhig und sehr bald scheidet sich Kochsalz ab. Das Gemenge wurde destillirt und aus dem Destillat durch CaCl das Aceton abgeschieden. Durch wiederholtes Behandeln mit übermangansaurem Kali wurde aller beigemengte Holzgeist zerstört

und so eine Flüssigkeit erhalten, die bei 56°—57° siedete, die die Zusammensetzung und alle Eigenschaften des Acetons besass.

Bei dieser Reaktion wird der zur Bildung des Acetons nöthige Sauerstoff von Natrium-Methylat geliefert, während bei der Reaktion von Pebal und Freund derselbe im Acetyl enthalten war, ohne dass aber die entstehenden Produkte verschieden wären. Der Verf. glaubt daher, dass man das Aceton nicht blos als Methyl-Acetyl betrachten muss, da es ebenso gut Vinyl-Oxyätyl sein kann. Dass der Sauerstoff in der Constitution des Acetons keine wesentliche Rolle spielt, scheint dem Verf. auch aus der Thatsache zu folgen, dass aus dem Aceton Iso-Jodpropyl dargestellt werden kann, ein sauerstofffreier Körper, welcher Isopropylalkohol liefert und aus Letzterem durch Oxydation wieder Aceton entsteht.

Ueber einige Verbindungen des Orcins.

Von *V. de Luynes.*

(Compt. rend. 60, 920.)

Der Verf. hat schon früher (Ann. Ch. Ph. 130, 33) darauf aufmerksam gemacht, dass das Orcin eine grosse Affinität zu den Basen hat. So lösen wässrige Orcinlösungen erhebliche Mengen Kalk und Baryt. Durch Erwärmen oder Zusatz von Alkohol trüben sich diese Lösungen. Die Niederschläge enthalten Orcin und die angewandte Base, sie sind aber so wenig luftbeständig, dass der Verf. von der weiteren Untersuchung abstehen musste. — Dafür ist es ihm gelungen Aether des Orcins darzustellen, durch Behandeln desselben mit Säurechloriden.

Zweifach essigsaures Orcin. $C_7H_6(C_2H_3O)_2O_2$. *Chloracetyl* wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Orcin ein, unter Entwickelung von Salzsäure. Man wäscht das Produkt, zur Entfernung des überschüssigen Chloracetyls mit Wasser, mengt es mit trockner Pottasche und übergiesst es mit Aether. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Verdampfen ein Oel, das nach einiger Zeit sich in kleine Nadeln umwandelt. — Das so gereinigte zweifach-essigsaure Orcin ist farblos, schmeckt fade und süsslich. Es schmilzt bei 25° und bildet auf Papier Fettflecke. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol u. Aether.

Zweifach buttersaures Orcin $C_7H_6(C_4H_7O)_2O_2$ wie die Essigsäure-Verbindung dargestellt und gereinigt, ist farblos, von schwachem und unangenehmeren Geschmack als die vorige Verbindung. Es ist unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkol u. Aether.

Zweifach benzoësaures Orcin. $C_7H_6(C_7H_5O)_2O_2$. Chlorbenzoyl

wirkt erst beim Erhitzen auf Orcin ein. Die wie früher gereinigte Verbindung ist farblos und geruchlos. Sie krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, ist in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether.

Bernsteinsäure-Chlorid wirkt ebenfalls auf Orcin ein und bildet eine krystallisirte, noch nicht analysirte Verbindung.

Aus obigen Versuchen folgt, dass das Orcin eine grosse Aehnlichkeit mit dem Phenol und namentlich mit dem zweisäurigen Oxyphenol (Brenzcatechin) zeigt. Vielleicht steht es daher zum *Kressol* C_7H_8O in derselben Beziehung wie das Phenol zum Brenzcatechin.

Ueber einige Amide der Toluidinreihe.

Von *H. Schiff.*

(Compt. rend. 60, 913.)

1. *Toluidinderivate.*

Die Aldehyde wirken auf Toluidin schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, bei 100° ist die Zersetzung vollständig. Die entstehenden Produkte sind den Anilinderivaten analog.

Diäthyliden-Ditolamin $N_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_4)_2\\(C_7H_7)_2\end{matrix}\right. = C_{18}H_{22}N_2$ bilden sich bei der Einwirkung des Essigsäure-Aldehyds auf Toluidin. Aus der erhaltenen harzigen Masse gewinnt man nach passender Reinigung die Base in gelben Warzen. Sie schmilzt bei 60°, und verbindet sich mit Säuren zu rothen, harzigen Salzen, die sich in Alkohol lösen, durch viel Wasser aber zersetzt werden. Das salzsaure Salz giebt mit Sublimat, Goldchlorid und Platinchlorid Niederschläge. Der Letztere ist gelb u. hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{22}N_2.HCl + PtCl_2$.

Ditoluyden-Ditolamin $N_2\left\{\begin{matrix}(C_7H_6)_2\\(C_7H_7)_2\end{matrix}\right. = C_{28}H_{22}N_2$. Das ölige Produkt der Einwirkung des Bittermandelöls auf Toluidin, giebt beim Lösen in Alkohol und Verdampfen einen gelben, krystallinischen Körper, der in siedendem Wasser schmilzt. Die Verbindung hat keine basischen Eigenschaften. Erhitzt man sie aber einen Tag lang auf 160°, so erhält man gelbe Krystallnadeln, die bei 120°—125° schmelzen und sich mit Säuren und Metallchloriden verbinden.

Diallyliden-Ditolamin $N_2\left\{\begin{matrix}(C_3H_4)_2\\(C_7H_7)_2\end{matrix}\right. = C_{20}H_{22}N_2$ ist eine braune, harzige Masse, die bei der Einwirkung des Acroleins auf Toluidin entsteht. Es ist eine schwache Base, deren Platindoppelsalz die Zusammensetzung $C_{20}H_{22}N_2.HCl.PtCl_2$ hat. Aus *Önanthol* und Toluidin entsteht ein öliger Körper, ohne basische Eigenschaften.

2. *Toluylendiamin-Derivate.* Die Aldehyde wirken bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam auf Toluylen-Diamin ein, sehr leicht aber bei 100⁰.

Diönanthyliden-Toluylendiamin $N_2 \left\{ \begin{matrix} (C_7H_{14})_2 \\ C_7H_6 \end{matrix} \right.$ entsteht bei der Einwirkung des *Önantols* auf Toluylendiamin. Schweres Oel, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Indifferent. Färbt sich mit Säuren roth.

Ditoluyden-Toluylendiamin $N_2 \left\{ \begin{matrix} \beta(C_7H_6)_2 \\ \alpha(C_7H_6) \end{matrix} \right. = C_{21}H_{18}N_2$ entsteht bei der Einwirkung des *Bittermandelöls* auf Toluylen-Diamin. Die Verbindung ähnelt dem Hydrobenzamid, schmilzt aber höher und ist viel beständiger. Sie ist indifferent. Bezeichnet man mit αC_7H_6 das zweiatomige Radikal des Benzoëglykols, und mit βC_7H_6 den zweiwerthigen Rest des Bittermandelöls, so bildet obige Verbindung eine Zwischenstufe zwischen *Amarin* u. *Hydrobenzamid:*

$N_2(\alpha C_7H_6)_3$, $N_2(\alpha C_7H_6)_2(\beta C_7H_6)$, $N_2(\alpha C_7H_6)(\beta C_7H_6)_2$, $N_2(\beta C_7H_6)_3$
Amarin. Hydrobenzamid.

Erhitzt man die obige Verbindung einen Tag lang auf 150⁰, so wandelt sie sich in *Amarin* um. Diese neue Bildungsweise des Amarins wird vielleicht viel Licht auf die Constitution dieser Base werfen. —

Ueber das Krystallisiren der übersättigten Lösungen.

Von *Ch. Violette.*

(Compt. rend. 60. 831.)

Aus seinen namentlich mit *Glaubersalz* angestellten Versuchen, zieht der Verf. folgende Schlüsse:

1) Die Uebersättigung einer Glaubersalzlösung hört bei — 8⁰ auf.

2) Oberhalb dieser Temperatur und im Vacuum, kann *nur* durch das krystallisirte Glaubersalz die Uebersättigung sofort aufgehoben werden.

3) Diejenigen Körper, welche das Krystallisiren einer übersättigten Salzlösung bewirken, verlieren diese Eigenschaft, durch die Berührung mit Wasser, oder ein hinreichend langes Verweilen im luftleeren Raum bei 33,5⁰—34⁰.

4) Da das mit 10 HO krystallisirende schwefelsaure Natron in Wasser löslich ist und bei 34⁰ sein Krystallwasser verliert, so kann man aus Obigem nur den Schluss ziehen, dass die Ursache des Krystallisirens einer übersättigten Glaubersalzlösung offenbar durch das krystallisirte Glaubersalz (mit 10 HO) hervorgerufen wird.

Mit Lösungen von *schwefelsaurer Magnesia* hat der Verf. ähnliche Resultate erhalten, aber auch hier scheinen die Versuche zu dem Schluss zu führen, dass nur die *gewässerte* schwefelsaure Magnesia die Uebersättigung der Lösungen dieses Salzes aufhebt.

Ueber das Krystallisiren der übersättigten Lösungen und das normale Vorkommen des Glaubersalzes in der Luft.

Von *D. Gernez.*

(Compt. rend. 60, 833.)

Das Resultat auch dieser Versuche ist, dass die Krystallisation einer übersättigten Glaubersalzlösung, durch eine Spur krystallisirten Glaubersalzes bewirkt wird. Denn

1) Die Krystallisation tritt ein, durch das Hineinfallen eines festen Körpers in die übersättigte Lösung. — Daher wird die Uebersättigung immer aufgehoben, wenn Staub *senkrecht* auf die Lösung fallen kann u. zwar tritt die Krystallisation um so leichter ein, je grösser die mit der Luft in Berührung befindliche Oberfläche der Lösung ist, oder je leichter die Luft zutreten kann. In Gefässen mit engen Oeffnungen tritt sie sehr langsam ein. In solchen Fällen beobachtet man immer einen Punkt, von welchem aus die Krystallisation sich strahlenförmig verbreitet. Operirt man in einem aufrechtstehenden langhalsigen Kolben, so liegt dieser Punkt genau in der horizontalen Projektion der Oeffnung. Neigt man aber den Hals des Kolbens, oder bereitet man die übersättigte Lösung in einer Retorte, so tritt niemals Krystallisation ein. — Staub in eine übersättigte Lösung gebracht bewirkt regelmässig Krystallisation.

2) Der feste Körper, welcher die Krystallisation bewirkt, ist in Wasser löslich. — Daher verlieren alle Körper, welche die Uebersättigung aufheben, diese Eigenschaft, sobald sie mit destillirtem Wasser gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet werden. Der so gewaschene und getrocknete Staub zeigt sich dann ebenfalls unwirksam.

3) Der feste Körper verliert bekanntlich seine Eigenschaft, die Uebersättigung aufzuheben, durch Erhitzen.

4) *Die Luft, welche die Krystallisation bewirkt, enthält Glaubersalz.* Der Verf. hat durch eine übersättigte Glaubersalzlösung über 1500 Liter durch dest. Wasser gewaschene Luft hindurch geleitet, ohne dass eine Krystallisation eintrat. Das Waschwasser gab aber mit Chlorbaryum und im Spektralapparat die Reaktionen des Glau-

bersalzes. Auch der ausserhalb des Laboratoriums aufgesammelte Staub, enthielt erhebliche Mengen Schwefelsäure und Natron.

Aus allen diesen Beobachtungen folgt also, dass Glaubersalz die Uebersättigung einer Glaubersalzlösung aufhebt. Um sich zu überzeugen ob auch anderen Körpern diese Eigenschaft zukommt, hat der Verf. 220 verschiedene Körper in ihrem Verhalten zur Glaubersalzlösung untersucht. Von diesen bewirkten 39 die Krystallisation; 18 von denselben waren unlöslich. Als diese mit dest. Wasser gewaschen und bei Luftabschluss getrocknet waren, erwiesen sie sich als völlig wirkungslos. Im Waschwasser konnte aber Schwefelsäure und Natron nachgewiesen werden. Die anderen 21 löslichen Substanzen wurden aus Wasser für sich, oder nach dem Zusatz von etwas BaCl, umkrystallisirt. Sie hatten dann ebenfalls alle Wirkung auf die übersättigte Lösung eingebüsst. Demnach scheint also *nur* Glaubersalz die Uebersättigung aufzuheben.

Auf diese Thatsachen wird sich vielleicht eine neue Methode der Analyse gründen lassen. Der Verf. setzt seine Versuche fort und bemerkt vorläufig, dass aller Staub, welcher eine Glaubersalzlösung zum Krystallisiren brachte, ohne Wirkung auf eine Lösung von essigsaurem Natron war, offenbar weil dieses Salz sich nur sehr selten in der Atmosphäre vorfinden wird.

Uebersättigte Lösungen.

Von *Gernez*.

Im weiteren Verlauf seiner Untersuchungen (Compt. rend. 60, 1027) hat der Verf. regelmässig beobachtet, dass die Krystallisation der übersättigten Lösungen weder durch die Berührung mit Luft, noch anderen Körper bewirkt wird. Tritt bei gewöhnlicher Temperatur demnach eine Krystallisation ein, so ist zufällig eine Spur des gelösten Salzes mit der Lösung in Berührung gekommen. Meistens ist dann eine höchst geringe Menge des festen Salzes an der Wand des Gefässes hängen geblieben, oder durch die fortwährend bewegte Luft des Laboratoriums ist etwas von dem Salze hineingefallen, was um so weniger überrascht, als die Mehrzahl der Salze, welche übersättigte Lösungen bilden, effloresciren. —

Sobald irgend ein Körper die Uebersättigung aufhebt, während andere Proben desselben Körpers dieses nicht thun, so kann man immer nachweisen, dass der erstere etwas von dem gelösten Salze enthielt. So beobachtete der Verf., dass die übersättigte Lösung des *essigsauren Natrons* krystallisirte durch die Berührung mit kohlensaurem Eisen, Blei, Kupfer und benzoësaurem Blei. Diese

Salze waren aber erhalten worden durch das Fällen ihrer essigsauren Salze mit kohlensaurem und benzoësaurem Natron. Sie enthielten daher offenbar noch eine Spur essigsaures Natron beigemengt, denn als die Niederschläge durch anhaltendes Waschen vollkommen gereinigt waren, zeigten sie sich ohne Wirkung auf die übersättigte Lösung des essigsauren Natron.

Von 192 untersuchten Substanzen bewirkten nur 3 die Krystallisation einer übersättigten *Soda*lösung, nämlich borsaures, jodsaures und phosphorsaures Natron. Die Gegenwart von kohlensaurem Natron in diesen Salzen wird nicht überraschen. — Ebenso wurde eine übersättigte *Bittersalz*lösung nur durch 2 unter 171 Körpern zur Krystallisation gebracht. Es waren diese kohlensaure und phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, ihr Gehalt an Bittersalz rührt von der Darstellung her. — Aehnliche Resultate lieferten die Beobachtungen am Kali-Alaun.

Die übersättigten Lösungen geben daher ein äusserst empfindliches Mittel ab, um die Gegenwart von Spuren des gelösten Salzes nachzuweisen.

Der Verf. hat die Zahl der Salze, welche übersättigte Lösungen bilden, bedeutend vergrössert und stellt in folgender Tabelle alle in dieser Hinsicht untersuchten Verbindungen zusammen:

Schwefelsaures Natron	Phosphorsaures Natron	Eisenvitriol
Selensaures "	Borsaures "	Schwefelsaures-Eisenoxydul-Ammoniak
Essigsaures "	Unterschwefligs. "	Schwefelsaure Zinkoxyd-Magnesia
Kohlensaures "	Arsensaures Kali	Zinkvitriol
Schwefelsaure Magnesia	Salpetersaures Ammoniak	Schwefelsaure-Ammoniak-Magnesia
Kali-Alaun.	Essigsaures "	Kupfervitriol
	Oxalsaures "	Schwefelsaure Beryllerde
	Phosphorsaures "	Salpetersaures-Uran
	Ammoniak-Alaun.	Kupferchlorid
		Citronensäure
		Seignettesalz.

Aus seinen Versuchen zieht der Verf. folgende allgemeine Schlüsse:

1) Die übersättigten Lösungen krystallisiren augenblicklich bei der Berührung mit einer Spur des gelösten Körpers. Die Kry-

stallisation ist von einer oft sehr bedeutenden Wärmeentwickelung begleitet, so z. B. beim Ammoniak-Alaun, dessen Krystallisation überhaupt eine der merkwürdigsten ist.

2) Bei einem gewissen Concentrationsgrade, können die übersättigten Lösungen sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert erhalten, sobald der Zutritt einer jeden Spur des gelösten Salzes abgehalten wird.

3) Einige übersättigte Lösungen scheiden bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle eines wasserärmeren Salzes aus. Diese schon von Loewel am Glaubersalz und der Soda beobachtete Erscheinung, fand der Verf. auch am Borax, dem phosphorsauren Natron Ammoniak-Alaun, Eisenvitriol und Zinkvitriol. So lange diese Niederschläge noch in der Flüssigkeit liegen, sind sie meist durchsichtig und krystallinisch, sie werden aber allmälig milchweiss, sobald die Lösungen erstarren. Es erklärt sich diese Erscheinung daraus, dass die Krystalle durch die Anlagerung von Schichten wachsen, welche meist noch Mutterlauge einschliessen. Man bemerkt letzteres leicht, sobald man einen hinlänglich grossen Krystall zerdrückt. Im vorliegendem Falle nun krystallisiren die Salze aus einer übersättigten Lösung und die Krystallisation pflanzt sich daher innerhalb der Schichten des durchsichtigen Krystalls fort. Es erinnert diese Erscheinung an das Eis, welches bei einer gewissen Dicke durchsichtig ist, aber beim Zerdrücken undurchsichtig wird.

4) Die Salze, welche übersättigte Lösungen bilden, enthalten Krystallwasser, welches sie beim Erhitzen verlieren. Es folgt daraus, dass sie die Eigenschaften verlieren, die Uebersättigung ihrer Lösungen aufzuheben, sobald sie so weit erhitzt waren, dass sie ihr Krystallwasser verloren haben.

Durch seine Beobachtungen wurde der Verf. darauf geführt, den Staub von verschiedenen Orten ausser den Laboratorien zu untersuchen. In allen fand er, wie bemerkt, *Glaubersalz*. Keiner wirkte aber auf die Lösungen des essigsauren, borsauren u. unterschwefligsauren Natrons, offenbar weil diese Salze sich nur äusserst selten in der Atmosphäre vorfinden. — Eine übersättigte Lösung von *salpetersaurem Ammoniak* wurde aber durch jeden Staub zum Krystallisiren gebracht. Dass dieses Salz in der Atmosphäre vorkommt, ist längst bekannt. Es scheint sogar darin verbreiteter zu sein als Glaubersalz und dieses, sowie seine Flüchtigkeit scheinen die Ursache zu sein, dass sich übersättigte Lösungen des salpetersauren Ammoniaks häufig schwer bereiten lassen.

Diese Veröffentlichung von Gernez veranlasste hierauf Violette (Comptes rendus 60, 973) noch Folgendes aus seinen Beobachtungen mitzutheilen:

1) Die Substanz, welche die Krystallisation der übersättigten

Lösungen bewirkt, ist nicht gleichmässig in der Atmosphäre verbreitet.

2) Die Luft hebt die Uebersättigung nur auf in Folge eines, in ihr suspendirten *festen Körpers.*

3) Dieser feste Körper wird durch Wasser verändert oder gelöst, Chlor, Brom, fast alle Gase, Alkohol, Aether u. s. w. sind ohne Einwirkung darauf.

4) Die Substanz, welche die Krystallisation einer übersättigten *Glaubersalzlösung* bewirkt, wird durch Erwärmen auf 33,5°—34° zerstört.

5) Die Substanz, welche die Uebersättigung einer Bittersalzlösung aufhebt, ist in Wasser löslich, unlöslich in Alkohol u. s. w. Sie verliert ihre Wirksamkeit bei 108°. Bei 105° wirkt sie noch. Eine übersättigte Glaubersalz- oder Alaunlösung krystallisirt übrigens nicht beim Abkühlen auf — 18°.

Ueber die Wolframchloride.

Von *H. Debray.*

(Compt. rend. 60. 820.)

Der Verf. hat die Wolframchloride dargestellt, in der Absicht die Dampfdichten derselben zu bestimmen. Er hat aber das Superchlorid WCl_3 niemals völlig frei von dem Chlorid W_2Cl_5 erhalten können. Die Gegenwart des Letzteren ist daran leicht zu erkennen, dass sich beim Lösen des Superchlorids in Kali dann Wasserstoff entwickelt [1]. Das Superchlorid löst sich auch in Ammoniak, aber nur unter äusserst geringer Wasserstoffentwicklung, zu einer gelben Lösung, die sich bald trübt, entfärbt, und braunes Oxyd fallen lässt. Bringt man das im Chlorstrome destillirte Superchlorid mit Wasser zusammen, so wird es langsam zersetzt und wandelt sich erst in eine weisse Masse und dann in gelbe Wolframsäure um. Niemals bemerkt man hierbei eine Ausscheidung des blauen, dem Chlorid W_2Cl_5 entsprechenden Oxydes, offenbar weil dieses mit der grössten Leichtigkeit in Wolframsäure übergeht. Uebergiesst man aber das rohe Superchlorid mit Wasser, so kann eine momentane Zersetzung eintreten und man erhält in allen Fällen blaues Wolframoxyd gemengt mit mehr oder weniger Wolframsäure.

Die Oxychloride WO_2Cl und $WOCl_2$ stellte der Verf. dar, durch Destillation des Superchlorids mit entwässerter Oxalsäure. Das leichter flüchtige, *rothe* Oxychlorür $WOCl_2$ konnte leicht rein

---

1) Vergl. Forcher Jahresb. 1861, 238.

erhalten werden. Das *gelbe* Oxychlorid WO_2Cl enthielt aber stets rothes Oxychlorid und Wolframsäure beigemengt, weil dasselbe bei der Destillation sich bekanntlich zum grösseren Theile in diese beiden Körper spaltet. — Die Oxychloride bilden sich auch, wenn man das Superchlorid mit wasserfreier Wolframsäure erhitzt. Die Vereinigung erfolgt dann unter Wärmeentwickelung.

Die Zersetzbarkeit des *gelben* Oxychlorides verhinderte den Verf. die Dampfdichte desselben zu bestimmen. Die Dampfdichte des gegen 300^0 siedenden *Superchlorides* ergab sich beim Erhitzen in Quecksilberdampf zu 11,50, und beim Erhitzen in Schwefeldampf im Mittel zu 11,8. Die Dampfdichte des *rothen* Oxychlorides wurde im Quecksilberdampf im Mittel zu 10,74 und im Schwefeldampf zu 10,27 gefunden.

Diese Zahlen sind mit den bisherigen Formeln nicht in Einklang zu bringen, denn nach der Formel WCl_3 ist die theoretische Dampfdichte $= 13,75$ und nach $WOCl_2 = 11,86$. Diese Ausnahmen verschwinden aber sobald man, wie es schon vor einiger Zeit Persoz vorgeschlagen hat, das Atomgewicht des Wolframs $= \frac{5}{3}.92 = 153,3$ (W^1) setzt [1]). Dann erhält das Superchlorid die Formel W^1Cl_5 und die hieraus berechnete Dampfdichte 11,46 stimmt genau mit dem Versuch überein. — Für das *rothe Oxychlorid* würde sich dann freilich die unzulässige Formel $W_{\frac{3}{3}}O_{\frac{5}{3}}Cl_{\frac{10}{3}}$ ergeben, mit der theoretischen Dampfdichte 9,87 gefunden im Mittel 10,50. Entfernt man in obiger Formel die Brüche, so erhält das rothe Oxychlorid die Formel $W_3{}^1O_5Cl_{10} = W^1O_5 + 2W^1Cl_5$, welche dann aber 12 Vol. Dampf entspricht.

Ueber den schwarzen Phosphor.

Von Dr. *Blondlot.*

(Compt. rend. 60, 830.)

Der Verf. fand die Behauptung Thénard's bestätigt, dass die Farbe des Phosphors abhängig ist, von seiner Reinheit und der Art des Erkaltens nach dem Schmelzen. — Der Verf. reinigte seinen Phosphor durch Destillation im Wasserstoffstrome. Als Vorlage diente ein halb mit Wasser gefüllter Kolben, der in einer grossen Schale lag, welche mit Wasser von 70^0 angefüllt war. Nach be-

1) Aus dem Atomgewicht $\frac{5}{3}.92 = 153,3$ des Wolframs und der spec. Wärme des Letzteren $= 0,0334$ berechnet sich die Atomwärme zu 5,1, eine Zahl, die erheblich kleiner ist als die im Mittel beobachtete Atomwärme 6,4. Nach dem neueren Atomgewichte des Wolframs würde dieses Element dieselbe Abweichung zeigen, wie Schwefel und Silicium. B.

endeter Destillation bleibt im Kolben stets etwas rother Phosphor zurück. Um den Phosphor durch wiederholtes Destilliren zu bleichen, muss man denselben nach jeder Operation dem Lichte aussetzen. Dadurch wird der flüchtige, gelbe Phosphor in nichtflüchtigen rothen Phosphor verwandelt. — Der auf diese Weise erhaltene weisse Phosphor hat ein sehr grosses Bestreben in schwarzen Phosphor überzugehen, z. B. durch ein rasches Abkühlen, wie es Thénard zuerst beobachtet hat. Aber auch auf umgekehrtem Wege, nämlich durch langsames Abkühlen, ist es dem Verf. sehr leicht gewesen schwarzen Phosphor darzustellen. Zu diesem Zweck wird der dem Lichte ausgesetzte Phosphor, so lange destillirt bis der im Kolben aufgefangene Phosphor, nach dem langsamen Abkühlen des Wasserbades von 70°, sich rasch in schwarzen Phosphor umwandelt. Diese Erscheinung erfolgt meist in der Weise, dass der Phosphor durch das Abkühlen der Vorlage bis auf 44°, wie gewöhnlich, fest wird. Man hat dann weissen Phosphor. Ist aber die Temperatur des umgebenden Wassers auf 5° oder 6° gesunken, so nimmt er plötzlich innerhalb einer Sekunde, eine schöne, schwarze Farbe an. Der einmal gebildete schwarze Phosphor, kann dann ohne Aenderung seiner Eigenschaften umgeschmolzen und destillirt werden. Geschmolzen ist er farblos, wird aber beim langsamen Erkalten, zuweilen auch durch ein sehr plötzliches Abkühlen, wieder schwarz. Er zeigt alle Eigenschaften des gewöhnlichen Phosphors, nur ist er weicher als Letzterer.

Da also der gelbe Phosphor unreiner Phosphor ist, der weisse aber nur eine Uebergangsstufe zum schwarzen Phosphor, so sollte, meint der Verf., Letzterer nicht als ein Ausnahmezustand, sondern mit Rücksicht auf seine grössere Beständigkeit, als die Hauptart des Phosphors betrachtet werden. Daraus erklärt sich dann auch, warum zuweilen alter Phosphor, der dem diffusen Licht ausgesetzt war, sich mit einer rothen Rinde bedeckt hat und im Innern schwarz geworden ist.

Zur Lehre der chemischen Structur. Von *W. Heintz.* Bd. 1, S. 280 dieser Zeitschrift kritisirt Morkownikoff meine [1]) gelegentlich ausgesprochene Ansicht über die chemische Structur der Körper. Er sagt darin, dass die von mir gegebene Definition der chemischen Structur nicht ganz der Bedeutung entspreche, welche diesem Worte ursprünglich beigelegt worden sei. Ich kann dies nicht zugeben.

Bei Butlerow ist die chemische Structur »die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der elementaren Atome einer Verbindung.«

Ich sage über die chemische Structur: »Wir wissen, dass gewisse »Elemente einer Verbindung ausserordentlich leicht durch andere Elemente

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 132, S. 21,

»und Atomcomplexe ausgeschieden werden können, während andere die-
»sen Einflüssen widerstehen. Derjenige Atomcomplex nun in einer Verbin-
»dung, welcher durch solche Umsetzungen hindurch geht, ohne materielle
»Veränderungen in Qualität oder Quantität zu erleiden und den wir Radi-
»kal zu nennen pflegen, enthält offenbar die Bestandtheile energischer ge-
»bunden, als mit ihm die übrigen Elemente verbunden sind. Enthält eine
»Verbindung mehrere Radikale, so werden wir darin mehrere solche Punkte
»stärkerer Anziehung unterscheiden müssen, die unter einander weniger
»fest vereinigt sind. Das Wort chemische Structur bezeichnet mir nur
»eben diese Beschaffenheit chemischer Verbindungen, wonach sie Elemente
»enthalten, die verschieden fest an einander gekettet sind. u. s. w.

»Bedenkt man freilich, dass diese verschiedene Anziehung bei der
»Gleichartigkeit der die organischen Substanzen zusammensetzenden Ele-
»mente nur von der verschiedenen Entfernung derselben von einander be-
»dingt sein kann, so darf man die Definition des Begriffs chemische Struc-
»tur auch dahin fassen: Chemische Structur ist die Beschaffenheit der che-
»mischen Verbindungen, welche sie vermöge der relativen Entfernung ihrer
»Atome von einander erlangen.

Ich meine, dass aus diesen Worten deutlich genug hervorgeht, dass auch ich nur die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der Atome in den Verbindungen mit dem Namen chemische Structur bezeichne. Nur gehe ich nach zwei Richtungen hin weiter.

Einerseits berücksichtige ich, dass nicht nur je zwei Atome eines Moleküls auf einander anziehend wirken, sondern jedes auf jedes und meine, dass durch die Summe aller dieser Kräfte der Zusammenhang des Moleküls bedingt ist. Diese Ansicht widerspricht durchaus nicht der Lehre von der Atomigkeit der Elemente, die weiter nichts aussagt, als dass dem Atom jedes Elements eine bestimmte Grenze gesetzt ist in der Anzahl von Atomen anderer Elemente, welche mit demselben verknüpft sein können. Eine Complication tritt freilich dann ein, wenn bei diesen letzteren Atomen die Zahl der damit verbindbaren Atome 1 überschreitet. Um wieviel Einheiten diese Grenze überschritten wird, so viel Atome können günstigen Falls noch weiterhin in die Verbindung eintreten. Aber dieser günstige Fall ist nicht immer realisirbar und das, meine ich, eben deshalb nicht, weil bei Vergrösserung der Zahl der Atome im Molekül die Mannigfaltigkeit der thätigen Anziehungen sämmtlicher Atome zu einander die Atomigkeit nicht mehr zur vollen Geltung kommen lässt.

Anderseits schliesse ich, dass, da die Bindung der Atome in den chemischen Verbindungen eine Folge der Anziehung, jede Anziehung aber von der Entfernung der anziehenden Theilchen abhängig ist, die chemische Structur auf der relativen Entfernung der Atome im Molekül beruhe.

Darin kann ich mit Morkownikoff nicht übereinstimmen, dass in der Definition dessen, was man chemische Structur nennt, die Atomigkeit der Elemente nicht übergangen werden dürfe. Vielmehr bin ich der Ansicht, dass man sich eine allgemeine Vorstellung von der chemischen Structur machen kann, ohne auf die Atomigkeit Rücksicht zu nehmen, dass dieselbe also, wenn es sich um eine möglichst allgemeine Definition von diesem Begriff handelt, gänzlich aus dem Spiele bleiben muss. Dagegen bin ich freilich mit Butlerow vollkommen einverstanden, dass die Atomigkeit ein Hauptprincip ist, auf welches sich weitere Betrachtungen über die chemische Structur stützen müssen. So erledigen sich, glaube ich, die Schwierigkeiten, welche Markownikoff als er meine Ansicht einer Kritik unterwarf, entgegentraten.

Dass die Definition, welche ich für absolute Isomerie gegeben habe,

nach unseren jetztigen Vorstellungen von Radikalen nicht mehr genügt und daher zu Missverständnissen Veranlassung geben kann, gebe ich Morkownikoff bereitwillig zu. Ich selbst bezeichne jetzt manche der Körper, die ich früher dafür hielt, nicht mehr als absolut isomer.

So z. B. nenne ich jetzt die Diglycolamidsäure und Diglycolaminsäure nicht mehr absolut isomer und ebenso nicht Aethylglycocoll und Glycocolläther, Aethylglycocoll und Aethoxacetamid, Glycocolläther und Aethylglycolamid, Aethoxacetamid und Aethylglycolamid. Absolut isomer aber sind Glycocoll und Glycolamid, Aethylglycocoll und Aethylglycolamid, Glycocolläther und Aethoxacetamid. Jene sind es nicht, weil sie meiner Definition für absolute Isomerie nicht entsprechen. Sie enthalten verschiedene Radikale, nämlich NH und NH^2.

Ich hatte neuerdings im Sinn, die Definition der absoluten Isomerie so zu fassen: Absolut isomere Körper sind solche, welche bei verschiedenen Eigenschaften nicht nur eine gleiche Anzahl derselben Elemente, sondern auch eine gleiche Anzahl derselben *näheren Radikale* enthalten. Als nähere Radikale werden diejenigen Atomgruppen in chemischen Verbindungen zu bezeichnen sein, welche bei den wenigst tief eingreifenden Umsetzungen unverändert in die neuen Verbindungen übergehen können, die also keine durch doppelte Wahlverwandtschaft austreibbare und versetzbare Elemente oder Atomcomplexe enthalten. Die Definition der nähern Radikale ist der schwache Punkt dieser Definition von absoluter Isomerie.

Bei der Vergleichung dessen, was ich mit diesem Namen bezeichnet wissen will, mit Morkownikoff's Definition für »Isomerie« fand ich, dass diese genau ausdrückt, was ich mit absolut isomer bezeichne, und zwar besser und schärfer als die Fassung, welche ich der Definition gegeben habe, und so nehme ich sie als Definition für absolute Isomerie an.

Es scheint mir indessen nicht angemessen, dem Worte Isomerie eine ganz andere, weit engere Bedeutung zu ertheilen, als ihm bisher gegeben wurde, während die weitere Bedeutung doch noch nicht abhanden gekommen ist. Es scheint mir am besten die gleichzusammengesetzten Körper in folgender Weise zu gruppiren:

A. Polymere Körper, bei denen relative Gleichheit der Gewichtsmenge gleicher Elemente vorhanden ist bei Verschiedenheit der absoluten Gewichtsmengen in den Molekülen.

B. Isomere Körper, deren Molekül aus gleichen Gewichtsmengen der gleichen Elemente besteht.

Diese Isomeren Körper zerfallen wieder in: 1) absolut isomere Körper, wofür Morkownikoff's Definition von isomeren Körpern gegeben werden kann. 2) metamere Köper, die zu definiren sind, wie Morkownikoff sie definirt.

Nach Morkownikoff's Definition von Metamerie sind Diglycolamidsäure und Diglycolaminsäure allerdings metamer. Gemäss seiner Definition von Isomerie müssen aber Aethylglycolamid und Aethylglycocoll, Glycocolläther und Aethoxacetamid als isomer betrachtet werden, während sie Morkownikoff für metamer erklärt. Vielmehr ist Aethylglycolamid sowohl mit Glycocolläther als mit Aethoxacetamid metamer, während die beiden letzten Körper mit einander absolut isomer sind. Ueberhaupt jeder einzelne der genannten vier von mir früher als absolut isomer bezeichneten Körper ist absolut isomer nur mit einem der drei anderen, metamer mit den letzten beiden, die unter sich absolut isomer sind.

Noch einen Punkt möchte ich nicht unberührt lassen, worin ich mit Morkownikoff nicht ganz übereinstimmen kann. Seiner Ansicht nach ist die Typenlehre von Gerhardt eine verlassene. Allerdings ist sie nicht

mehr dieselbe, wie früher, allein ganz abgeworfen und durch die Lehre von der chemischen Structur ersetzt kann ich sie nicht halten. Letztere ist nur ein weiterer Ausbau ersterer. Bei diesem Ausbau war allerdings die Lehre von der Atomigkeit der Elemente besonders fördernd, durch welche dann auch eine grössere Zahl von Typen gefordert wird, als Gerhardt annahm.

Schliesslich kann ich nicht unterlassen, mein Bedauern darüber aus zu sprechen, dass ich noch weiterhin von Morkownikoff gänzlich missverstanden bin. Wenn ich da, wo es sich um die Priorität handelt, sage, „Butlerow's Verdienst ist es, den Namen chemische Structur zuerst angewandt zu haben. Sehr bedeutend ist das Verdienst freilich nicht, für einen Begriff den besten Ausdruck gefunden zu haben" so darf daraus doch schwerlich geschlossen werden, ich spräche Butlerow jedes andere Verdienst, als das bezeichnete, ab. So aber scheint Morkownikoff meine Aeusserung aufgefasst zu haben. So sehr ich dieses Missverständniss bedauere, so freue ich mich andererseits, dass ich durch Morkownikoff Veranlassung bekommen habe, es aus zu sprechen, dass es mir nicht im Entferntesten im Sinne lag, Butlerow irgend zu nahe zu treten, dass ich vielmehr vor seinem Forschungstalent und seinen Leistungen die grösste Achtung habe.

Ueber die Zusammenstellung der Mineralwasser-Analysen. Von *Carl v. Than.* Der Verf. zeigt, dass die üblichen Annahmen: „in einer verschiedenartige Salze enthaltenden Lösung seien die elementaren Bestandtheile nach ihren relativen Verwandtschaften und den Löslichkeits-Verhälnissen der denkbaren Salze enthalten" nicht haltbar ist. Da z. B. schwefelsaures Kali und Chlornatrium in Lösung nicht vollständig unverändert nebeneinander bestehen, wie der Verf. durch folgende Versuche zeigt. Aus einer sehr einfachen Rechnung ergiebt sich, dass je nachdem die beiden Salze unverändert nebeneinander in Lösung bestehen können oder eine theilweise od. vollständige Wechselzersetzung erleiden, zur gesättigten Auflösung derselben Gewichtsmengen des Salzgemenges eine ganz verschiedene Wassermenge erforderlich ist. So sind zur gesättigten Auflösung von 2 Aeq. KSO_4 und 2 Aeq. NaCl bei 20° C. folgende Wassermengen erforderlich:

	G. Th. Salz	—	G. Th. Wasser
1) Wenn die Salze unverändert nebeneinander bestehen ($2KSO_4+2NaCl$)	= 2,912	—	17,752.
2) Wenn die Salze eine theilweise Wechselzerlegung nach gleichen Aequivalenten erleiden ($KSO_4+NaCl+NaSO_4+KCl$)	= 2,912	—	14,476.
3) Wenn sie eine vollständige Wechselzerlegung erleiden ($2NaSO_4+2KCl$)	= 2,912	—	11,200.

Der Verf. hat durch genaue Versuche nachgewiesen, *dass zur gesättigten Auflösung eines Gemenges von* $2KSO_4$ u. 2NaCl *die mittlere der angeführten Wassermengen hinreichend und nicht der obigen Annahme gemäss die grösste Wassermenge nöthig ist; während ein Gemenge von* $2NaSO_4$ u. 2KCl *in derselben Wassermenge ebenfalls löslich, dagegen in der geringsten Wassermenge nicht löslich ist.* Die Lösung des letzteren Gemenges ist bekanntlich mit der des ersteren, wie Graham[1]) durch Diffusionsversuche und

1) Philos. Transact. 1861, 183 u. Ann. Ch. u. Ph. 121, 1.

Gerland[2]) durch Messung der Spannkräfte der Dämpfe dieser Lösungen nachgewiesen haben, gleich. Aehnliche Versuche hat der Verf. mit gleichem Erfolg mit Gemengen aus salpeters. Kalium und Chlornatrium, ferner salpeters. Natrium und Chlorkalium angestellt und gedenkt diese Versuche weiter fortzusetzen.

Er führt ferner einige den üblichen angeführten Annahmen widersprechende Thatsachen bezüglich des Gehaltes der Mineralwässer an Gyps, kohlensauren Kalk und Magnesia an, die durch obige Versuche erst erklärt werden. Endlich macht der Verf. zur Aufstellung einer vergleichbaren Uebersicht der Mineralwasseranalysen folgenden Vorschlag dass:

„1) die in 1000 (oder 10,000) Gewichtstheilen des Wassers enthaltenen Gesammtmengen der Elementarbestandtheile ausgedrückt werden sollen, so wie diese aus den directen Ergebnissen der Analysen berechnet werden, ohne dass sie unter sich zu imaginären Salzen eingetheilt wären.

2) ausser den in 1000 Theilen enthaltenen Mengen sollen auch die relativen Aequivalente der elementaren Bestandtheile in % ausgedrückt werden."

So lässt sich eine „procentische Formel" ableiten, die eine Vergleichung verschiedener Analysen und der chemischen Eigenthümlichkeit der Wässer zulässt. Auch die Analysen anderer Gemenge (Felsarten, Ackererde, Asche u. s. w.) können so übersichtlich zusammengestellt werden.

(B. d. Akad. z. Wien. 1865, 65.)

Ueber Rhodangoldverbindungen. Von *P. F. Cleve.* Wenn eine mit saurem kohlensaurem Kali neutralisirte Lösung von Goldchlorid zu einer kalten Lösung von Schwefelcyankalium, welche im Ueberschuss bleiben muss, hinzugefügt wird, so ensteht ein orangenrother Niederschlag von der Zusammensetzung $Au(CNS)_3 + KCNS$. Bei 100° löst sich der Niederschlag zu einer brandgelben Flüssigkeit und beim Erkalten scheidet sich dasselbe Salz in seinen orangenrothen Nadeln ab. Man erhält so jedoch nur einen geringen Antheil krystallisirt, der grössere zersetzt sich und bleibt in der Lösung. Beim Verdunsten der letzteren entweicht Sulfocyansäure, Gold scheidet sich in glänzenden Schuppen ab und schliesslich krystallisiren Chlorkalium und Kaliumgoldrhodanür aus.

Dies *Kaliumgoldrhodanid*, zeigt unter dem Mikroskop keine deutliche Krystallisation und löst sich selbst in kaltem Wasser nicht ohne Zersetzung. Beim Behandeln mit heissem Wasser hinterlässt es gelbe oder graue Goldverbindungen und in der Lösung ist dann Kaliumgoldrhodanür enthalten. In Alkohol löst es sich allmählich mit orangenrother Farbe und giebt die oben beschriebenen nadelförmigen Krystalle, auch in Aether ist es mit brandgelber Farbe löslich. Diese Lösungen röthen Lackmuspapier. Etwas über 100° schwärzt es sich, giebt Schwefel und stinkende Gase ab und hinterlässt Gold und Rhodankalium.

Die alkoholische Lösung des Salzes zeigt folgendes Verhalten: Verdünnte Salzsäure scheidet erst nach einiger Zeit feine kupferfarbige Nadeln ab, Natronlauge entfärbt sie, später wird sie gelb, dann grün und setzt ein schwarzblaues Pulver ab, Ammoniak entfärbt sie, dann scheiden sich weisse Nadeln ab; Bleizucker und Sublimat bewirken keine Fällung: salpeters. Quecksilberoxydul erzeugt einen flockigen schwarzen, Kupfervitriol einen schmutzig rothen Niederschlag; Eisenchlorid bewirkt eine rothe

2) Pogg. Ann. 124, 179; diese Zeitschrift 1, 178.

Färbung. Salpetersaures Silber giebt anfangs einen rothbraunen Niederschlag der bald weiss und käsig wird und wahrscheinlich ein Gemisch von Silbergoldrhodanür und Silberrhodanid ist.

Reines Goldrhodanid konnte nicht dargestellt werden. *Kaliumgoldrhodanür* $KCNS + AuCNS$ erhält man am leichtesten, wenn man zu einer 80° warmen Rhodankaliumlösung neutrales Goldchlorid in kleinen Antheilen setzt und jedesmal so lange umrührt, bis der rothe Niederschlag sich wieder gelöst hat. Schliesslich wird im Wasserbade zur Krystallisation verdunstet, zwischen Papier abgepresst und zuerst aus Alkohol, dann aus möglichst wenig warmen Wasser umkrystallisirt. Man erhält so lange, strohgelbe, abgestumpfte, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, die über 100° schmelzen, Schwefel, Schwefelkohlenstoff u. s. w. abgeben und Gold und Rhodankalium hinterlassen. Die wässrige Lösung wird nicht gefällt durch Salzsäure, aber die brandgelb gewordene Lösung setzt bisweilen kupferrothe Nadeln ab. Sie wird gefällt durch Ammoniak: weiss, flockig, im Ueberschuss löslich; durch Kupfervitriol: lichtgelbbraun, in Ammoniak mit blauer Farbe löslich; durch Eisenchlorid: weiss, nachdem die Lösung sich roth gefärbt hat; durch Zinnchlorür: schwarzbraun; durch Quecksilberchlorid: weiss; durch salpeters. Quecksilberoxydul: schwarz; durch Bleizucker und salpeters. Silber: weiss, flockig. Eisenvitriol färbt roth und fällt Gold, Schwefelwasserstoff färbt braun.

Nach dem Verdunsten der mit Chlorbarium versetzten Lösung zieht Alkohol ein in feinen Nadeln krystallisirendes Salz, wahrscheinlich Bariumgoldrhodanür aus.

Der mit salpeters. Silber erhaltene Niederschlag ist *Silbergoldrhodanür* $AgCNS + AuCNS$, unlöslich in Wasser ziemlich leicht löslich in Ammoniak, schwärzt sich langsam am Licht.

Versuche mit Kieselflusssäure eine Goldrhodanwasserstoffsäure darzustellen, lieferten zweifelhafte Resultate.

Der durch Ammoniak in der Lösung des Kaliumgoldrhodanürs entstehende Niederschlag, der sich bei geeigneter Behandlung in mikroskopischen Krystallen ausscheidet, ist $AuCNS + NH_3$. Er zersetzt sich allmählich und schwärzt sich, löst sich in kaltem Wasser nur sehr wenig und zerlegt sich in heissem unter Abgabe von Ammoniak und Zurücklassung eines grünen Pulvers. Säuren zersetzen die Verbindung ebenfalls. Es konnte nicht ermittelt werden, ob ihre rationelle Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}Au\\H_2\end{matrix}\right\}N,HCNS$ oder $\left.\begin{matrix}CS\\ \left.\begin{matrix}H_2\\Au\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right\}N$ sei, doch spricht die Zersetzung der ammonikalischen Lösung mit Silbernitrat, wobei sich Schwefelcyansilber abscheidet dafür, dass eine Gold-Ammoniumbase, verbunden mit Rhodanwasserstoff, darin anzunehmen sei, namentlich da Kaliumplatinrhodanür sich gleichartig verhält. (J. f. pr. Ch. 94, 14 aus Oesvers. af Akad. Förh. 20, 233).

Uber die chemische Zersetzung des Santonins im Sonnenlicht. Von *Fausto Sestini.* Der Verf. hat bereits früher (Bull. de la soc. chim. 1864, II. 21) mitgetheilt, dass das Santonin in alkoholischer Lösung durch langdauernde Einwirkung des Sonnenlichtes in *Photosantonin* (Photosantoninsäure) verwandelt wird. Um dieses rein und krystallisirt zu erhalten, versetzt man die alkoholische Lösung mit dem 15fachen Volumen Wasser. Auf der milchigen Flüssigkeit sammeln sich sofort Oeltropfen an, welche

nach 1 oder 2 Tagen sich in weisse Krystallblätter verwandeln, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden können. Zusatz von Alkali zu dem mit Wasser gefällten Photosantonin befördert sehr dessen Krystallisation, weil dadurch eine harzige Substanz aufgelöst wird. Das Photosantonin ist nicht löslich in kaltem, etwas in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether. Die Lösungen besitzen einen sehr bittern Geschmack. Es schmilzt bei 64—65°, entwickelt bei 180° Dämpfe und siedet regelmässig bei 305°. Bei sehr langem Erhitzen auf 100° (304 Tage lang) unter Luftzutritt verliert es etwas an Gewicht, färbt sich gelb und verwandelt sich theilweise in eine amorphe, gelbe, in Kalilauge leicht lösliche Substanz. In Berührung mit conc. Salpetersäure ballen sich die Krystalle sogleich zusammen und verwandeln sich nach kurzer Zeit in klare, auf der Säure schwimmende Tröpfchen, die auf Zusatz von Wasser wieder krystallisiren. Verdünnte Salpetersäure und conc. Salzsäure bewirken diese Umwandlung nicht. Die Analysen von Photosantonin ergaben die Formel $C_{22}H_{34}O_6$. (Bull. de la soc. chim. 1865, Avril 271.)

Ueber die Farbstoffe des Elsässer Krapps. Von C. Schützenberger und H. Schiffert. Um die wenig wahrscheinliche Formel des Purpurins $C_9H_{12}O_6$ zu controlliren, haben die Verf. das von Schaaff und Lauth nach E. Kopp's Methode im Grossen bereitete Purpurin näher untersucht und gefunden, dass dieses aus 4 verschiedenen Farbstoffen besteht, die sich durch Behandeln mit Benzol und Alkohol isoliren lassen. Die Hauptmasse bilden das *Purpurin*, für welches die Analyse die Formel $C_{20}H_{12}O_7$ (= Oxyalizarin, wenn die Formel des Alizarins $C_{10}H_6O_3$ verdoppelt wird) ergab und das *Pseudopurpurin* $C_{20}H_{12}O_9$ (= Trioxyalizarin). Das Purpurin ist in kochendem Alkohol leicht löslich und bildet lebhaft roth gefärbte in Ammoniak mit prachtvoll purpurrother Farbe lösliche Krystalle, das in heissem Alkohol beinahe ganz unlösliche Pseudopurpurin krystallisirt in kleinen ziegelrothen Nadeln und geht, wie es scheint, beim Erhitzen mit Alkohol auf 200° in Purpurin über. Neben diesen beiden Farbstoffen erhielten die Verf. in geringer Menge noch einen orangerothen Farbstoff $C_{20}H_{16}O_9$ (Purpurinhydrat $C_{20}H_{12}O_7 + 2H_2O$), der in Alkohol leicht, in Benzol wenig löslich ist, bei 145° Wasser abgiebt, bei 150° schmilzt und dessen ammoniakalische Lösung tief roth mit einem Stich in's Orange ist, und ausserdem in noch geringerer Menge ein in Benzol leicht lösliches, wahrscheinlich mit dem Alizarin isomerisches gelbes Pigment. (Polytechn. Journ. 176, 48 aus d. Bull. de la soc. indust. de Mulhouse 34, 70.)

Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf Zinkamid. Von Dr. *H. Peltzer.* Die Darstellung des Zinkamids geschah nach Frankland durch Einleiten von trocknem Ammoniak in eine ätherische Zinkäthyllösung. Nach beendigter Zersetzung wurde das Ammoniak und der Aether durch trocknes Wasserstoffgas entfernt, darauf trockne Salzsäure durch das abgekühlte Kölbchen geleitet, dann die Salzsäure durch Wasserstoff verdrängt und das Product in Alkohol gelöst, wobei ein weisser Rückstand blieb, der Zinkäthylat und andere Oxydationsproducte des Zinkäthyls enthielt. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirte das gewöhnliche Doppelsalz von Chlorzink-Chlorammonium $ZnCl_2 + 2NH_4Cl$ in monoklinoëdrischen Säulen und Blättchen.

Versuche ein Quecksilberamid auf analoge Weise, wie Zinkamid darzustellen, führten zu keinem Resultat, da Ammoniak auf Quecksilberäthyl selbst bei starkem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren nicht einwirkt.

(Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 52.)

Zur Alkalimetrie. Von *F. Bangert* u. *R. Wildenstein.* Bei den Sodatitrirungen lässt sich die Bildung des lästigen, schwer rasch zu entfernenden Schaum's vollständig verhindern, wenn man auf die Oberfläche der siedenden Sodalösung vor dem Zusatz der Säure eine kleine Menge Parafin bringt. Indem sich dieses in geschmolzenem Zustande über die Oberfläche der Flüssigkeit ausbreitet, veranlasst es das eben so schnelle Wiederverschwinden des Schaums, als derselbe entsteht.

(Zeitschr. f. anal. Chemie III, 324).

Ueber Brom- und Jodhippursäure. Von *J. Maier.* *Bromhippursäure.* Eine siedende alkoholische Lösung von Hippursäure wird mit Brom versetzt, das Gemenge einige Minuten lang gekocht, dann mit Wasser versetzt u. im Wasserbade auf das halbe Volumen eingedampft.

Beim Erkalten scheiden sich feine weisse Krystallnadeln aus, die sich in Wasser, Alkohol und Aether beim Erhitzen viel leichter lösen, als in der Kälte. Die Krystalle scheiden an feuchter Luft Brom aus. Ihre wässrige Lösung reagirt stark sauer und wird durch Kalk und Baryt oder Kupfersalze nicht gefällt. Mit Kalk erhitzt, tritt der Geruch nach Benzonitril auf, es destillirt Benzoësäure und ein violettes Oel. Zusammensetzung $\text{Є}_9H_8BrN\Theta_2$.

Das *Kali-* u. *Natronsalz* konnten nicht krystallisirt erhalten werden. Das *Kalksalz* $\text{Є}_9H_7CaBrN\Theta_2$ bildet feine weisse Nadeln und ist in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem. Es zersetzte sich nicht bei 90°—100°.

Jodhippursäure $\text{Є}_9H_8JN\Theta_2$. Wie die gebromte Säure erhalten. Weisse, feine Nadeln. Löslichkeit wie bei der gebromten Säure. Zersetzt sich unter Abscheidung von Jod bei 90°. Alle Salze mit Ausnahme des Silbersalzes, sind in Wasser löslich.

(American Journ. of science and arts. [2] 39, 209.)

Ueber die Verbindungen des Caseins mit Säuren. Von *E. Millon* und *A. Commaille.* Man verdünnt Milch mit dem vierfachen Volumen Wasser, fällt mit Essigsäure, presst den Niederschlag zwischen Leinewand aus, rührt ihn drei Mal mit Wasser an und presst wiederholt. Das Casein wird dann noch mit Alkohol und Aether behandelt und endlich bei 40°—50° getrocknet. Man löst hierauf das Casein in verdünnter Natronlauge und giesst die Lösung in verdünnte Säure. Der erhaltene Niederschlag wird ausgepresst, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschen, und durch abermaliges Lösen in verd. Natron und durch Fällen mit der Säure gereinigt.

In diesen Caseinsalzen wird die gebundene Säure durch die zugesetzte freie Säure ausgetrieben. Löst man z. B. schwefelsaures oder phosphorsau-

res Casein in wenig Natron und giesst die Lösung in überschüssige verd. Salpetersäure, so fällt salpetersaures Casein. In der filtrirten Lösung lassen sich Schwefelsäure und Phosphorsäure nachweisen. Umgekehrt giebt salpetersaures Casein in Schwefelsäure gegossen einen Niederschlag von schwefelsaurem Casein und die Lösung hält Salpetersäure.

Die Caseinsalze sind in überschüssiger Säure, namentlich Weinsäure u. Citronensäure löslich. Sie gehen nicht unmittelbar doppelte Zersetzungen ein.

Die Verf. untersuchten folgende Salze:

Cas.HCl, Cas.$PtCl_2$, Cas.HCl $PtCl_2$, Cas.NO^5+8HO, wovon 6HO bei 115°, das 7. HO bei 130° und das letzte bei 160° entweichen.

Cas.C_2O_3+5HO verliert bei 115° 3HO, bei 130° 4HO u. bei 150° 5HO.

Cas.PO^5+4HO, die 4HO entweichen bei 130°.

Cas.AsO^5+8HO, verliert alles HO bei 130°.

Cas.SO^3+4HO verliert 3HO bei 130°.

Cas.CrO^3+8HO.

Die Verf. bemerken, dass die von ihnen gewählte Formel für das Casein Cas.=$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$, diesen in einfache Beziehung zum Leucin und Tyrosin zu bringen erlaubt:

$$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29} = 4C_{18}H_{11}NO_6 + 3C_{12}H_{13}NO_4 + 7NH_3 - 7HO.$$
Casein. Tyrosin. Leucin.

Bei der Fortsetzung ihrer Untersuchungen über das Casein beobachteten die Verf., dass wenn das schwefelsaure Casein mit einem grossen Ueberschuss an Salzsäure behandelt wird, es sich löst und dass aus dieser Lösung durch Platinchlorid ein Niederschlag von der Zusammensetzung:

$$C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}.SO_3 + HCl + PtCl_2 + 4HO.$$

gefällt wird. Das schwefelsaure Casein verhält sich also fast wie freies Casein. Das phosphorsaure Casein geht beim Behandeln mit verdünnter Schwefelsäure über in schwefelsaures Casein. Aber Schwefelsäure u. Phosphorsäure können zusammengebunden an Casein vorkommen und es würde sich daraus erklären, warum so häufig in den Albuminaten Schwefel und Phosphor neben einander gefunden werden.

Die Verbindungen des Caseins mit Essigsäure, Jodwasserstoff, Ueberchlorsäure und Sulfocyansäure werden sämmtlich durch Wasser zerlegt, am leichtesten aber die Verbindung mit Essigsäure. Um daraus das reine Casein zu isoliren fällt man verdünnte Milch mit Essigsäure und wäscht den Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Aether. Man löst ihn dann in sehr verdünnter Natronlauge, fällt abermals durch Essigsäure, wäscht wie vorhin und trocknet den Niederschlag an der Luft oder im Vacuum. Das so gereinigte Casein ist milchweiss und hinterlässt beim Verbrennen nur einige Tausendstel Asche. Es ist sehr wenig löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol und Aether. Es enthält 5HO, von denen es 3HO, bei 115° und die letzten 2HO bei 150° verliert. Seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$+5HO. — Dieses ist die Zusammensetzung des *löslichen* Caseins. Das *unlösliche* Casein unterscheidet sich von Ersterem nur dadurch, dass es blos 3HO enthält. Berücksichtigt man den verschiedenen Grad der Trockenheit den schwankenden Gehalt an beigemengten Säuren und organischen und mineralischen Subtsanzen so erklären sich daraus leicht die verschiedenen Zahlen, welche früher bei der Analyse des Caseins erhalten wurden.

(Compt. rend. 60, 118 u. 859.)

Ueber das Goëmin, der indifferente Bestandtheil von Fucus crispus (L.).

Von *Ch. Blondeau.*

(Compt. rend. 60, 860.)

Das *Perlmoos* (Fucus crispus, L.) [1]) wächst in grosser Menge an den Küsten der Bretagne und Normandie. Um es für die Zwecke der Haushaltung herzurichten, wird es erst durch Waschen mit Wasser von seinem Salzgehalt befreit. Man trocknet es dann durch Aussetzen an die Luft und das Licht. Während dieser ganzen Zeit entwickelt die Pflanze einen starken Geruch, der allen Seepflanzen gemein zu sein scheint. Gleichzeitig verliert die Pflanze ihre grüne Farbe und wird schön weiss. Sie ist dann geruch- u. geschmacklos. Beim Erhitzen verbreitet sie den Geruch nach gebranntem Leder. Mit Kalk geglüht entwickelte sie Ammoniak, Alkohol und Aether entziehen ihr nichts.

Kocht man die Pflanze einige Zeit mit Wasser, so bildet sie eine schleimige Lösung, die beim Erkalten zu einer Gallerte gesteht, welche der Gallerte aus Leim sehr ähnlich sieht. Dieser Bestandtheil von Fucus cr. ist aber kein Leim, denn seine wässrige Lösung wird nicht durch Tannin, Alaun oder Bleizucker gefällt. Auch liefert er mit verdünnter Schwefelsäure gekocht kein Glycin. Der Verf. benennt ihn daher *Goëmin* (von Goëmon, der franz. Name für F. crispus).

Um das *Goëmin* rein darzustellen wurde die Alge einige Stunden lang mit dest. Wasser gekocht, und dadurch eine schleimige Verbindung erhalten, die sich in Wasser völlig löste und daraus durch Alkohol gefällt wurde. Der Niederschlag wurde wieder in Wasser gelöst und die Lösung im Wasserbade abgedampft. Man erhielt dünne, durchsichtige und elastische Tafeln, welche wie Hausenblase aussehen und wie diese, beim Uebergiessen mit kaltem Wasser aufquellen.

Das *Goëmin* reagirt neutral, es ist geschmack- und geruchlos. In *Salzsäure* löst es sich mit der Zeit, rasch beim Erwärmen. Von *Schwefelsäure* wird es unter Verkohlung gelöst. *Salpetersäure* greift

---

1) Ueber Fucus crispus L. („*Caragheen*") vergl. die Untersuchungen von Guibourt (Ann. Chem. Pharm. 5, 320), Mulder (Ann. Chem. Pharm. 28, 283) und namentlich C. Schmidt (Ann. Chem. Pharm. 51, 56). Nach Letzterem ist der Hauptbestandtheil dieser Alge stickstoff- und schwefelfrei und identisch mit gewöhnlichem Pflanzenschleim.

es lebhaft an, namentlich beim Erwärmen. Es entwickeln sich salpetrige Dämpfe und die Lösung enthält Oxalsäure und Hydroxalsäure. Auch *Königswasser* wirkt lebhaft auf Goëmin ein. Die Lösung hält dann Schwefelsäure. In *Kali* löst sich das Goëmin vollständig.

Durch seine Löslichkeit in Alkalien und Säuren unterscheidet sich das Goëmin von der Cellulose und analogen Körpern. Bei der Analyse ergaben sich für das Goëmin folgende Zahlen:

C	21,80
H	4,87
N	21,36
S	2,51
O	49,46
	100,00.

Das Goemin wäre demnach eine der stickstoffreichsten Verbindungen der Pflanzenwelt, denn selbst Leim hat kaum 20% N. Es wäre deshalb wichtig den Nahrungswerth des Goëmins zu bestimmen.

Ueber die Einwirkung des Schwefelammoniums auf frisch gefälltes Schwefelkupfer.

Von *Ch. L. Bloxam.*

(Journ. of the chem. soc. [2] 3, 94.)

Erhitzt man durch Schwefelwasserstoff aus Kupfervitriollösung frisch gefälltes und gut gewaschenes Schwefelkupfer, ein oder zwei Minuten lang mit frisch bereitetem, farblosem Schwefelammonium (NH_4S) zum Kochen, so löst sich eine merkliche Menge Schwefelkupfer auf. Dass diese Erscheinung nicht durch irgend einen Zufall hervorgerufen sein konnte, bewies die Thatsache, dass von dem bei obiger Behandlung ungelöst gebliebenen CuS nach dem Waschen und nachherigen Kochen mit NH_4S eine neue Menge in Lösung ging.

Mit Schwefel gesättigtes Schwefelammonium löst in der Siedehitze eine sehr beträchtliche Menge Schwefelkupfer. Versetzt man die Lösung mit Salzsäure, so erhält man einen orangerothen, dem Schwefelantimon ähnlichen Niederschlag. — Lässt man die Lösung des Schwefelkupfers in concentrirtem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium einige Stunden in einem gut verschlossenen Gefässe stehen, so scheiden sich prachtvolle rothe Krystallbüschel ab, die wie Chromsäure, nur etwas heller, aussehen. Diese Krystalle zersetzen sich beim Waschen, und scheiden beim Kochen dunkelgrü-

nes CuS ab. Werden die nur wenig gewaschenen Krystalle rasch über Schwefelsäure getrocknet, so nehmen sie eine Kupferfarbe an, und zersetzen sich nur wenig. Im feuchten Zustande zersetzen sie sich rasch, stossen Ammoniak aus und werden schwarz. Sie erleiden dieselbe Zersetzung im Wasserbad.

Erhitzt man die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle in einer Röhre, so geben sie eine Spur Wasser aus, entwickeln viel Schwefelammonium und hinterlassen einen schwarzen Rückstand, der in stärkerer Hitze viel Schwefel entwickelt. Digerirt man die Krystalle mit Wasser, so lösen sie sich mit Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes. Die gelbe wässrige Lösung wird beim Stehen grün und trübe und giebt mit Salzsäure einen schwarzen Niederschlag.

Salzsäure wirkt auf die Krystalle erst beim Erwärmen ein. Es entweicht viel HS und es bleibt ein schwarzer Rückstand. Freier Schwefel schien nicht vorhanden zu sein. — *Salpetersäure* zersetzt die Krystalle, erst beim Erwärmen, sehr heftig. Gleichzeitig wurde viel Schwefel abgeschieden.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten und der zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle ergab:

	Gefunden		Berechnet ($Cu_2NH_4S_7$)
Cu	32,65	32,11	32,81
S	58,07	59,07	57,88
N	9,07	—	9,31
	99,79		100,00.

Die empirische Formel der Krystalle $Cu_2NH_4S_7$ liesse sich auflösen in $2CuS_3+NH_4S$ oder $2CuS+NH_4S_5$. Die erstere Formel erscheint dem Verf. am wahrscheinlichsten wegen des Verhaltens der Krystalle gegen HCl in der Hitze und wegen der Unwirksamkeit der kalten conc. Salpetersäure auf die Krystalle.

Ueber das Verhalten des Allantoïns zu Natrium.

Von *Heinrich Rheineck.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 219.)

Allantoïn, in der etwa 30fachen Menge kochendem Wasser gelöst, wurde mit kleinen Mengen eines höchstens 1 Proc. Natrium enthaltenden Amalgam's nach und nach versetzt und die im Wasserbade erwärmte Flüssigkeit mit Schwefelsäure immer schwach sauer gehalten. Beim Erkalten schied sich ein Körper in kleinen octaëdrischen Krystallen, bei ruhiger langsamer Krystallisation in

spiessförmigen Nadeln ab, der sich vom Allantoïn sowohl durch die Krystallform, wie durch seine weit geringere Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Durch einmaliges Umkrystallisiren erhält man ihn vollkommen rein. Die Analyse ergab für diese Verbindung, welche der Verf. *Glycoluril* nennt, die Formel $C_4H_6N_4O_2$, welche sich von der des Allantoïn's nur durch den Mindergehalt von einem Atom Sauerstoff unterscheidet. Es ist in heissem Ammoniak etwas löslicher, als in Wasser, scheidet sich aus dieser Lösung aber unverändert in kleinen Octaëdern aus, mässig conc. Jodwasserstoffsäure liess es unverändert, in conc. Salzsäure bei gelindem Erwärmen und in conc. Schwefelsäure schon in der Kälte löst es sich ohne Zersetzung u. scheidet sich beim Verdünnen sogleich in äusserst feinen Nadeln ab. Auf Zusatz von Silbernitrat und Ammoniak zu seiner heissen wässrigen Lösung scheidet sich eine Silberverbindung $C_4H_4Ag_2N_4O_2$ in strohgelben Flocken ab. Beim Kochen mit conc. Barytwasser liefert das Glycoluril kohlensauren Baryt, Ammoniak u. ein in Wasser lösliches Barytsalz. Um eine tiefer gehende Zersetzung zu vermeiden wurde nur so lange erwärmt, als noch unzersetztes Glycoluril vorhanden war, dann Kohlensäure durch die Flüssigkeit geleitet, ohne zu filtriren, verdunstet und wieder in Wasser gelöst. Diese Lösung des Barytsalzes hinterliess beim Verdunsten einen nicht krystallisirbaren, zuletzt zu einer amorphen Masse eintrocknenden Syrup. Um die Säure daraus zu isoliren wurde der Baryt mit Schwefelsäure genau ausgefällt. Das Filtrat gab beim Abdampfen eine grosse Menge glasglänzender Krystalle von starkem angenehm saurem Geschmack, für welche die Analyse die Formel $C_3H_6N_2O_3$ ergab. Die *Glycolursäure*, wie der Verf. diese Verbindung nennt, ist eine ziemlich starke, einbasische Säure. Der grössere Theil ihrer Salze ist in Wasser löslich, in Weingeist unlöslich, leicht krystallisirbar u. wasserfrei.

Das *Kalisalz* $C_3H_5KN_2O_3$ krystallisirt in leicht löslichen, ziemlich grossen, rhombischen Säulen. Das *Natronsalz* scheidet sich auf Zusatz von Alkohol zu der wässrigen Lösung in langen concentrisch gruppirten Nadeln ab. Das *Ammoniaksalz* $C_3H_5(NH_4)N_2O_3$ bildet dem Kalisalze sehr ähnliche Krystalle. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung entweicht Ammoniak.

Die Lösung der Salze wird nicht verändert durch neutrale Zink-, Eisenoxydul- und Eisenoxydlösungen. Das neutrale Bleisalz. verhält sich wie das Barytsalz. Ammoniak fällt aus seiner Lösung dicke weisse Flocken eines basischen Salzes. Quecksilberchlorid erzeugt in den Salzlösungen einen farblosen, gallertartigen, salpetersaures Quecksilberoxydul einen pulverigen Niederschlag, der sich in vielem kochendem Wasser löst u. beim Erkalten sich in Form kleiner durchsichtiger Kügelchen ausscheidet.

Das *Silbersalz* $C_3H_5AgN_2O_3$, wird durch Auflösen von Silberoxyd in der verdünnten Lösung von Glycolursäure oder durch Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung eines Salzes in feinen perlmutterglänzenden Blättchen erhalten.

Die Bildung der Glycolursäure aus dem Glycoluril erfolgt nach der Gleichung

$$C_4H_6N_4O_2 + 2H_2O = C_3H_6N_2O_3 + CH_4N_2O.$$

Der Verf. hält es für wahrscheinlich, dass Baeyer's Hydantoïnsäure mit der Glycolursäure identisch ist, wiewohl erstere nicht krystallisirt erhalten wurde [1]).

Untersuchungen über Zucker und zuckerähnliche Körper.

Von *L. Carius.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 71.)

1) *Ueber die Phycite.* Es ist dem Verf. gelungen durch Synthese einen dem Phycit der Zusammensetzung nach homologen, in seinen Eigenschaften den Zuckerarten höchst ähnlichen viersäurigen Alkohol darzustellen.

Das *Dichlorhydrin* dieses Alkohols $\left.\begin{matrix}O_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_3H_4\\H_2\end{matrix}$ wurde dargestellt durch directe Vereinigung von Unterchlorigsäurehydrat mit Epichlorhydrin. Zu etwa einem Viertheil mehr als der berechneten Menge Unterchlorigsäurehydrat wurde das Epichlorhydrin in kleinen Antheilen unter öfterem Schütteln im Dunkeln hinzugesetzt. Nach 2 — 3 Stunden wurde die farblos gewordene Lösung vom Quecksilberoxychlorid abfiltrirt, in die verdünnte Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet, das Filtrat mit Kochsalz gesättigt und durch Schütteln mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aether's zuletzt in einem Strome trockner Kohlensäure blieb das Chlorid zurück, verunreinigt mit dem Dichlorhydrin des Glycerin's von dem es durch einen raschen Kohlensäurestrom bei 160°—170° befreit wurde. Der Rückstand ist eine schwach gefärbte Flüssigkeit von Glycerin-Consistenz, schwerer als Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und ziemlich in reinem Wasser, fast nicht in salzhaltigem. Eine weitere Reinigung war nicht möglich, denn über 200° fand Zersetzung statt.

---

1) Vergl. in Bezug hierauf auch Heintz, diese Zeitschr. N. F. 1, 72.
F.

Das *Dichlorbromhydrin* $\left.\begin{matrix}\Theta\\ Cl_2\\ Br\end{matrix}\right\}\begin{matrix}C_3H_4\\ H\end{matrix}$, erhielt der Verf. durch mehrstündiges Erhitzen von 1 Mol. gewöhnlichem Dichlorhydrin $C_3H_6Cl_2\Theta$ mit 1 Mol. Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 120°. Wenn Brom und Dichlorhydrin genau im richtigen Verhältniss angewandt werden, ist die Verbindung nach dem Entfernen des Bromwasserstoffs durch einen Kohlensäurestrom rein, sonst ist sie nicht rein zu erhalten. Es ist eine ziemlich dünnflüssige, nicht unzersetzt destillirbare Flüssigkeit von scharfem Geruch, welche sich unter Wasser allmählich zersetzt. Von Kalihydrat wird sie, eben so wie das Dichlorhydrin leicht unter Bildung des neuen Alkohols zersetzt.

Der *Propyl-Phycit* $\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4\\ H_4\end{matrix}\right.$ wurde erhalten durch Zersetzen der beiden Chlorverbindungen mit überschüssigem Barythydrat, anfänglich bei gewöhnlicher Temperatur und schliesslich auf dem Wasserbade. Aus der wässrigen Lösung wurde dann der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt, das Filtrat mit Bleiweiss unter Vermeidung eines Ueberschusses neutralisirt, abfiltrirt, mit Schwefelwasserstoff das gelöste Blei und darauf mit kohlensaurem Silber das Chlor ausgefällt, nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt und im Wasserbade verdunstet. Der feste Rückstand, der noch Blei enthielt, wurde durch Auflösen in absolutem Alkohol und Verdunsten der Lösung gereinigt. Der neue Alkohol ist eine amorphe, feste, zähe, an der Luft zerfliessliche, sehr süsse Substanz, die bei 150° nicht zersetzt wird und sich bei sehr vorsichtigem Erhitzen theilweise ohne Zersetzung verflüchtigen lässt. Beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung mit Säuren oder Alkalien zersetzt er sich unter Abscheidung von humusartigen Körpern. Er verhindert die Fällung des Kupferoxyds durch Kali, reducirt dieses aber nicht, selbst nicht nach vorherigem Kochen mit Schwefelsäure, Silberlösung reducirt er schon in der Kälte. Verdünnte Salpetersäure oxydirt ihn bei vorsichter Behandlung zu einer Säure $\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_2\Theta\\ H_4\end{matrix}\right.$, bei stärkerer Einwirkung zu Oxalsäure. Von den 4 Wasserstoffatomen lassen sich 2 Atome besonders leicht ersetzen. In concentrirter Lösung löst er Kalk- und Barythydrat, Bleioxyd, ja sogar kohlensaures Blei- und Silberoxyd auf. Die Bleiverbindung $\Theta_4\left\{\begin{matrix}C_3H_4\\ H_2Pb_2\end{matrix}\right.$ ist die am besten characterisirte Metallverbindung. Sie wird durch Fällen der Lösung mit nicht überschüssigem Bleiessig als ein anfangs sehr voluminöser, aber bald körnig werdender Niederschlag erhalten. Der Propylphycit löst sich in concentrirter Schwefelsäure und beim Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt wird

ein amorphes, sehr leicht zersetzbares Barytsalz der Propyl-Phycitschwefelsäure erhalten.

Einfach-salpetersaurer Propylphycitäther $\Theta_4 \left\{ \begin{matrix} C_3H_4 \\ H_3(N\Theta_2) \end{matrix} \right.$, wurde durch Eintropfen einer kaum flüssigen Lösung des Propylphycits in überschüssige, abgekühlte rauchende Salpetersäure, Ausfällen u. Waschen mit Wasser und Trocknen im Vacuum dargestellt. — Farblose, geruchlose, fast feste zähe Masse, bei 100° flüssig, in Wasser fast nicht, in Alkohol und Aether leicht löslich, bei vorsichtigem Erhitzen grösstentheils unverändert destillirbar, verflüchtigt sich mit Wasserdämpfen, wird aber durch langes Erhitzen mit Wasser zersetzt.

Essigsaurer Propylphycitäther. Beim Erhitzen von Propylphycit mit Eisessig in zugeschmolzenen Röhren bilden sich nicht trennbare Gemische verschiedener Aether. Der Aether $\Theta_4 \left\{ \begin{matrix} C_3H_4 \\ H_2(C_2H_3\Theta)_2 \end{matrix} \right.$ wurde durch mehrstündige Behandlung des Dichlorhydrin's mit essigsaurem Natron und Eisessig bei 100° Neutralisiren mit Soda, Ausziehen mit Aether, Verdunsten des Aethers und Trocknen im Vacuum als eine zähe, in der Wärme flüssigere, in Wasser reichlich lösliche, nicht destillirbare, bitter schmeckende Masse erhalten. — Beim Erhitzen von Dichlorbromhydrin mit essigsaurem Natron und Eisessig fand erst bei 140° Zersetzung statt, beim nachherigen Oeffnen der Röhren entwich ein schwer brennbares, Kohlensäure enthaltendes Gas und der Rückstand bestand aus Chlor- und Bromnatrium, gemengt mit einer festen kohligen Substanz. Als diese mit Aether ausgezogen und die Lösung zur Entfernung der Essigsäure mit kohlensaurem Natron geschüttelt war, blieb nach dem Abdestilliren des Aethers eine stark nach *Phenylalkohol* riechende Flüssigkeit, welche in der That dieser allein, oder doch nur wenig verunreinigt war.

Propylphycit-Triäthyläther $\Theta_4 \left\{ \begin{matrix} C_3H_4 \\ H(C_2H_5)_3 \end{matrix} \right.$, wurde dargestellt durch allmähliches Eintragen von Dichlorbromhydrin, welches mit seinem dreifachen Volumen Alkohol verdünnt war, in eine verdünnte, kalt gehaltene Lösung von Natriumalkoholat — oder durch Erhitzen des Dichlorbromhydrin's mit absolutem Alkohol auf 150°. Er bildet eine farblose, schwach riechende, in Wasser reichlich lösliche Flüssigkeit, die bei 192,°8 (corr. u. bei 0,7588 Druck) siedet, schwerer als Wasser ist und Chlorcalcium in grosser Menge löst. sich darin unter Bildung einer in der Wärme flüssigen, durchscheinenden, fast farblosen Masse $\Theta_4 \left\{ \begin{matrix} C_3H_4 \\ (C_2H_5)_3Na \end{matrix} \right.$, die mit Jodäthyl den

Tetraäthyläther des Propylphycit's $\Theta_4 \begin{cases} C_3H_4 \\ (C_2H_5)_4 \end{cases}$, eine ziemlich dünne, farblose bei 150°—160° siedende Flüssigkeit liefert.

Zweifach-essigsaurer Diäthylpropylphycitäther $\Theta_4 \begin{cases} C_3H_4 \\ (C_2H_5)_2(C_2H_3\Theta)_2 \end{cases}$ bildete sich durch mehrstündiges Erhitzen des Triäthyläthers mit seinem 3fachen Volumen Eisessig auf 150°. Dicke, farblose, bei ungefähr 210° siedende Flüssigkeit.

Propylphycitsäure $\Theta_4 \begin{cases} C_3H_2\Theta \\ H_4 \end{cases}$. Propylphycit wurde in so viel, mit ihrem gleichen Volum Wasser verdünnte Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gelöst, dass der nach der Gleichung $(NH\Theta_3)_2 = N_2\Theta_3 + \Theta H_2 + \Theta_2$ freiwerdende Sauerstoff völlig verbraucht wurde, die Lösung allmählich und so lange im Wasserbade erwärmt, bis kein Gas mehr entwich, darauf im Wasserbade verdunstet und durch wiederholtes Lösen in Wasser und Verdunsten die Salpetersäure entfernt. Durch Neutralisiren mit kohlensaurem Baryt Abfiltriren vom oxalsauren Baryt und Fällen des stark verdunsteten Filtrats mit Alkohol wurde das Barytsalz und aus diesem mit Schwefelsäure die freie Säure dargestellt. Sie bleibt beim Verdunsten als eine farblose, amorphe, sehr saure, an der Luft zerfliessliche Masse zurück. Die freie Säure sowohl, wie ihre Salze werden schon unter 160° allmählich zersetzt. Von den 4 Wasserstoffatomen wird durch Neutralisiren mit Basen nur eins ersetzt. Die Salze sind mit Ausnahme des Blei- und Silbersalzes in Wasser leicht löslich. Die Lösung der Salze, aber nicht die der freien Säure wird durch essigsaures Blei und salpetersaures Silber gefällt und letzterer Niederschlag wird besonders in ammoniakalischer Lösung sehr rasch unter Abscheidung von metallischem Silber zersetzt.

Das *Calciumsalz* $\Theta_4 \begin{cases} C_3H_2\Theta \\ H_3Ca \end{cases}$ wird aus der wässrigen Lösung durch Alkohol in amorphen Flocken gefällt, es ist leicht löslich in Wasser und nicht krystallisirbar.

Das *Baryumsalz* $C_3H_5Ba\Theta_5$ gleicht in jeder Hinsicht dem Calciumsalz, nur ist es weniger löslich in Wasser und kann durch langsames Abdampfen seiner concentrirten Lösung zum Theil als undeutlich krystallinisches Pulver erhalten werden.

Das *Bleisalz* $C_3H_5Pb\Theta_5$ ist ein anfangs flockiger Niederschlag, der sich aber bald in scheinbar vierseitige, häufig sternförmig vereinigte mikroskopische Prismen verwandelt. Es ist löslich in Essigsäure. Das *neutrale Bleisalz* $C_3H_2Pb_4\Theta_5$ durch Fällung des Baryumsalzes mit Bleiessig erhalten, ist ein amorphes Pulver.

Ueber das Monochloraceton.

Von *Ed. Linnemann.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 170.)

Das Monochloraceton wurde nach der Methode von Riche (Compt rend. 49, 176) dargestellt. In Betreff der Eigenschaften fand der Verf. im Allgemeinen Riche's Angaben bestätigt, der Siedepuct wurde bei 119⁰ (bei 0,734M. Druck — Riche fand 117⁰) das spec. Gew. bei 16⁰ = 1,162 (nach Riche 1,14 bei 14⁰) gefunden. Es löst sich in etwa 10 Volumth. Wasser, wird von festem Aetzkali unter heftiger Reaction und Bräunung von Natrium unter Explosion zersetzt, entwickelt mit Brom bei gelindem Erwärmen Bromwasserstoff und verbindet sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien. Durch den aus saurer Lösung freiwerdenden Wasserstoff, besonders leicht durch Zink und Salzsäure wird es wieder in Aceton verwandelt. Silberoxyd zersetzt es in wässriger Lösung unter Bildung von Chlorsilber, metallischem Silber, kohlensaurem Silber, Kohlensäure und einem gelöst bleibenden Silbersalz, welches der Verf., da die Analyse die Formel $C_4H_6Ag_2O_5$ ergab, für eine Verbindung von essigsaurem mit glycolsaurem Silber $C_2H_3AgO_2 + C_2H_3AgO_3$ hält. Die Trennung der beiden Säuren gelang nicht. Als die wässrige Lösung der mit Schwefelwasserstoff frei gemachten Säuren mit Kalk neutralisirt und verdunstet wurde, schied sich kein schwer löslicher glycolsaurer Kalk ab, sondern ein leicht lösliches, in durchsichtigen Prismen krystallisirendes Salz $C_4H_6Ca_2O_5 + H_2O$, welches der Verf. ebenfalls für eine Verbindung von essig- und glycolsaurem Kalk hält. Ausserdem hatten sich bei der Einwirkung des Silberoxyds Essigsäure, Ameisensäure und braune syrupartige Producte gebildet. — Der Verf. schliesst aus diesen Versuchen, dass das Monochloraceton als ein wirkliches Substitutionsproducte des Aceton's zu betrachten und verschieden vom isomeren Epichlorhydrin sei.

Ueber das Vorhandensein des Mangansuperchlorides und der analogen Brom- und Jodverbindungen.

Von *J. Nicklès.*

(Compt. rend. 60, 479.)

Man erhält diese Verbindung durch Einleiten von trocknem Chlor in eine Lösung von Manganchlorür in wasserfreiem Aether Alkohol, oder durch Behandeln von Mangansuperoxyd mit trock-

ner Salzsäure bei Gegenwart der genannten Lösungsmittel. Zu Vorlesungsversuchen braucht man nur etwas Braunsteinpulver mit Aether zu schütteln, der vorher mit trockner Salzsäure gesättigt ist. Zur Darstellung grösserer Mengen der Verbindung übergiesst man Mangansuperoxyd mit wasserfreiem Aether und leitet in das abgekühlte Gemisch trockne Salzsäure. Man erhält dann eine grüne sehr unbeständige Flüssigkeit, die Salzsäure ausstösst. Sie löst sich in jedem Verhältniss in Aether, ist aber unlöslich in CS_2. Durch P, Fe, Zn und Sb wird die Flüssigkeit entfärbt. Mit SbS_3 entwickelt sich gleichzeitig HS. Schwefelblei scheidet Schwefel aus, aus KJ wird J ausgetrieben, Farbstoffe, wie Indigo, werden rasch zerstört. Wasser zersetzt die Verbindung, langsamer bei Gegenwart von HCl die Zusammensetzung der Verbindung wird ausgedrückt durch die Formel: $MnCl_2 + 12C_4H_5O + 2HO$.

Diese Verbindung ist keine blosse *Lösung* im Aether, denn die *braune* Lösung des MnO_2 in conc. HCl färbt sich auf Zusatz von wasserfreiem Aether *grün* und bildet also eine der obigen analoge Verbindung.

Die entsprechende *Brom*verbindung wird ebenso erhalten, ist aber noch unbeständiger und geht sehr leicht in Mn_2Br_3 über. Aehnlich verhält sich die Jodverbindung. Alle diese Körper sind mehr oder weniger dunkelgrün. Dieselbe Farbe zeigen auch die aus Mn_2O_3, HCl, HBr, HJ und Aether oder abs. Alkohol entstehenden Körper. Die Verbindungen mit Aether scheinen beständiger zu sein.

Auf dem obigen Wege werden sich gewiss viele noch unbekannte Superchloride darstellen lassen. So ist es dem Verf. gelungen, das sehr unbeständige Fe_2J_3 zu erhalten. Ebenso $AsCl_5$. Die Aether Verbindung desselben ist sehr unbeständig und geht leicht in die Chlorür-Verbindung über. Da aber Erstere specifisch leichter ist als Letztere, sich auch mit dieser Verbindung nicht mischt, so scheidet sich die *Chlorid-Verbindung* freiwillig aus und kann durch Dekantation gewonnen werden. Wasser scheidet daraus augenblicklich AsO_5 aus.

Der Verf. hofft auf dem angedeuteten Wege zu jedem Oxyd eine entsprechende Chlorverbindung darstellen zu können.

Ueber die Chlor- und Bromverbindungen des Bors.

Von *J. Nicklès.*

(Compt. rend. 60, 800.)

Die Lösung der wasserfreien *Borsäure* in absolutem *Alkohol*

absorbirt mit grosser Begierde *Salzsäuregas.* Die Lösung wird ölig, raucht an der Luft und zerfällt mit Wasser in Borsäure, Salzsäure und Alkohol. Sie ist nicht flüchtig, obgleich sie beim Erhitzen Chlorborhaltige Dämpfe ausstösst. Diese Flüssigkeit scheint beim ersten Anblick eine blosse Lösung von Borsäure zu sein, sie besitzt nichts destoweniger die constante Zusammensetzung $3BoO_3$, $3HCl+5C_4H_6O_2$(1). Beim Erhitzen entwickelte sie Ströme borhaltiger Salzsäure. Das Thermometer steigt rasch und bleibt bei 85° stehen. Der Rückstand besteht aus Borsäure. Das Destillat hat die Zusammensetzung $BoCl_3+5C_4H_5O+9HO$(2). — Mit Borsäure und trockner Salzsäure und wasserfreiem Aether erhält man analoge Resultate, wenn man das Gemenge einige Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt.

Bromwasserstoff verhält sich gegen eine Lösung der Borsäure in abs. Alkohol wie Salzsäure. Unterwirft man die mit trocknem Bromwasserstoff gesättigte Lösung der Destillation, so bleibt das Thermometer bei 92° stetig. Das Destillat besteht aus zwei übereinander gelagerten Schichten, welche jede für sich der Destillation unterworfen, einen und denselben Aether liefern, dessen Siedepunkt fortwährend steigt, aber nicht über 135° hinausgeht. Die bei 115° siedenden Antheile entsprechen der Formel $BoBr_3+13C_4H_6O_2+3HO=BoBr_3+13C_4H_5O+16HO$(3).

Alle diese Aether haben einen beissenden Geschmack, stossen an der Luft weisse Nebel von Borsäure aus und bräunen einige gelbe Pflanzenfarben, wie z. B. das Holz von Virginea lutea und namentlich Curcuma. Die Dämpfe dieser Aether färben nur trocknes Cucumapapier. Vielleicht liefern sie mit Alkohol destillirt die Borsäure-Aether von Ebelmen und Bouquet, und man könnte auf diese Weise die Darstellung des Chlorbors zu diesem Zwecke umgehen. — Die Aether 2 und 3 wandeln die Superoxyde in Superchloride um. Auch die Sesquioxyde werden von ihnen angegriffen.

Notiz über die Jodphenylsäure [1]).

Von Peter Griess.

Ueber die Existenz der Jodphenylsäure ist, ausser einer kurzen Angabe von Lautemann [2]): „dass die Jodsalicylsäure beim raschen Erhitzen, in Kohlensäure und Jodphenylsäure zerfällt“, meines Wissens wenigstens, bis jetzt nichts bekannt geworden. Ich habe gefunden, dass diese Säure mit Leichtigkeit aus dem Schwefelsäu-

1) C = 12; O = 16.   2) Ann. d. Ch. u. Ph. 120, 302.

re-Diazojodbenzol[1]) dargestellt werden kann. Eine wässrige Lösung des letztern, zersetzt sich nämlich beim Kochen in folgender Weise:

$$\underbrace{C_6H_3JN_2,SH_2O_4}_{\text{Schwefelsäure-Diazojodbenzol.}} + H_2O = \underbrace{C_6H_5JO}_{\text{Jodphenylsäure.}} + N_2 + SH_2O_4$$

Die Jodphenylsäure krystallisirt in langen, schmalen, leicht schmelzbaren, weissen Blättchen, ist schwer löslich in Wasser und leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie hat einen an Jod und Phenylsäure zugleich erinnernden Geruch. Im Uebrigen zeigt sie eine grosse Uebereinstimmung mit der Bromphenylsäure.

Vor einiger Zeit wurde von Hofmann die Vermuthung ausgesprochen[2]), dass die Consistution des Jodanilins möglicherweise verschieden sei, von der des Bromanilins. Er hielt es für nicht unwahrscheinlich, dass sich diese Verschiedenheit durch nachfolgende Formeln versinnlichen lasse:

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_4Br)\\ H_2\end{matrix}\right\} N \qquad \left.\begin{matrix}(C_6H_5)\\ J\\ H\end{matrix}\right\} N.$$

Ich kann dieser Ansicht nicht beistimmen, glaube vielmehr wie dieses Hofmann selbst früher auch gethan hat, dass sich bei dem Jodanilin das Jod ebenfalls im Phenylradikal befindet, wonach also beiden Basen dieselbe Constitution zukommt. Wollte man der neuen Formel des Jodanilins, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ J\\ H\end{matrix}\right\} N$, — bei welcher also das J ein Atom Wasserstoff im Ammoniak erst substituirt —, den Vorzug geben, so möchte schon die Bildung der Diazojodbenzolverbindungen schwierig zu erklären sein, das Auftreten der Jodphenylsäure bei der oben erwähnten Umsetzung des Schwefelsäure-Diazojodbenzols, würde aber, wie ohne Weiteres sich ergiebt, vollends ganz unverständlich bleiben.

Ueber Sulfobenzid und die Zersetzung desselben durch Phosphorsuperchlorid.

Von *Robert Otto.*

In der Hoffnung, durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Sulfobenzid in diesem den Sauerstoff durch äquivalente

1) Meine Abhandlung in der Phil. Trans. 3, 706.

2) Londoner chemische Gesellschaft, Sitzung vom 17. März 1864. Erlenmeyers Zeitschrift. 7, 284.

Mengen von Chlor ersetzen zu können, habe ich das Verhalten beider Körper gegen einander untersucht, es hat sich dabei herausgestellt, dass die Reaktion in ganz anderer Weise verläuft.

Bringt man gleiche Moleküle Sulfobenzid und Phosphorsuperchlorid zusammen, so findet in der Kälte noch keine Einwirkung Statt; erhitzt man dann in einer mit aufsteigendem Liebig'schen Kühler verbundenen Retorte im Oelbade mehrere Stunden auf 160°—170°, so ist die ganze Masse verflüchtigt und man kann durch fraktionirte Destillation drei Produkte aus ihr abscheiden.

I. Bei 78°—80° siedendes *Phosphorchlorür* PCl_3. Demselben hängt ein Schwefel- und Sauerstoffhaltiger Körper an, welcher durch fraktionirte Destillation nicht von ihm zu trennen ist. Der Schwefelgehalt betrug 3.7%. Tröpfelt man das Chlorür in Wasser, so entsteht (ausser Salzsäure und Phosphoriger Säure) Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff, zugleich scheidet sich Schwefel aus, wahrscheinlich in Folge der Reaktion, welche beide auf einander ausüben.

II. Bei 133° – 134° siedendes *Monochlorbenzol* $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$. Zur Reindarstellung desselben wäscht man das zwischen 120°—140° siedende Rohprodukt mit Wasser und Kalilauge und bringt mit eingesenktem Thermometer auf den constanten Siedepunkt. Das so erhaltene Chlorbenzol ist mit dem direkt aus dem Benzol durch Einwirkung von Chlor entstehenden Produkte identisch.

A. H. Church[1]) giebt den Siedepunkt bei 137°, Fittig[2]) bei 135°—137° liegend an.

Durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure erhielt ich aus dem Chlorbenzol in prachtvollen langen Nadeln krystallisirendes Chlornitrobenzol.

III. Bei 252°—254° siedendes Sulfobenzolchlorür $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\ \overset{''}{S}O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ die Identität dieses Chlorürs mit dem durch Destillation von Sulfobenzolsaurem Natrium und Phosphorsuperchlorid entstehenden wurde durch Ueberführung in Sulfobenzolsäure und Analyse des Kalium Salzes constatirt. Das Sulfobenzolsaure Kalium $C_6H_5K(SO_2)O$ bildete aus Alkohol krystallisirt, kleine farblose seidenglänzende rhombische Tafeln, aus Wasser erhalten grosse, dendritisch zusammengewachsene Nadeln. Das aus Alkohol angeschossene Salz verlor bei 140° getrocknet 6.2 und 6.0% H_2O und war dann wasserfrei.

Schliesslich bleibt in der Retorte ein, nicht bedeutender, dun-

1) Ann. Chem. Pharm. 128, 216.
2) ebend. 133, 49.

kelbraun pechartiger Rückstand, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol, dessen Eigenschaften eine weitere Untersuchung unmöglich machten.

Die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Sulfobenzid verläuft desshalb (abgesehen von dem pechartigen secundären Zersetzungsprodukte, mit dessen Bildung vielleicht auch die Entstehung des bei dem Phosphorchlorür befindlichen Schwefelhaltigen Körpers zusammenhängt) nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ S\overset{''}{O}_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} + PCl_5 = POCl_3 + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ S\overset{''}{O} \\ Cl \end{matrix}\right\}$$

Sulfobenzid. Chlorbenzol. Sulfobenzolchlorür.

Lässt man auf ein Molecül Sulfobenzid *zwei* Moleküle Phosphorsuperchlorid einwirken, so werden dieselben Produkte erhalten; ein Molekül Chlorid bleibt ausserhalb der Reaktion.

Den Schmelzpunkt des reinen Sulfobenzids, welchen Gerike[1]) ursprünglich bei 115° angab, habe ich übereinstimmend mit der neuen Angabe von Freund[2]) bei 128°—129° liegend gefunden. Das Freund'sche Produkt war durch Destillation von phenylschwefliger Säure gewonnen.

Es ist mir nicht gelungen, Brom Substitutionsprodukte des Sulfobenzids darzustellen, oder durch Erhitzen von Brom mit Sulfobenzid in alkoholischer oder ätherischer Lösung, noch mit Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 130°—140°.

Kaliumsulfhydrat wirkt auf Sulfobenzolchlorür energisch ein; mit dem Studium dieser Reaktion bin ich beschäftigt.

Greifswald, am 18. Juni 1865.

Ueber Silicium-Methyl und die kieselsauren Methyläther.

Von *C. Friedel* u. *J. M. Crafts.*

(Compt. rend. 60, 970.)

Beim Erhitzen von *Chlorsilicium* mit *Quecksilbermethyl* auf 180°

1) Ann. Chem. Pharm, 98, 389.
2) ebend. 120, 76.

—200° bildet sich wohl etwas Quecksilbermethylchlorid, aber nur sehr wenig Siliciummethyl, Die Verf. haben es daher vorgezogen diesen Körper durch die Einwirkung von Chlorsilicium auf *Zinkmethyl* darzustellen. Man erhitzt zu diesem Zweck in einem Frankland'schen Digestor Jodmethyl mit Zinkspänen auf 120° und öffnet von Zeit zu Zeit den Digestor um die gebildeten Gase zu entfernen. Letztere müssen weggeleitet oder angezündet werden, da sie sehr giftig zu sein scheinen. Noch bevor alles Jodmethyl und Zink verbunden sind, kann man schon das Chlorsilicium zusetzen und erhitzt dann nur den Digestor zunächst einige Stunden lang auf 120°, um alles Jodmethyl in Zinkmethyl zu verwandeln und dann auf 200°, um das Zinkmethyl mit dem Chlorsilicium zu zersetzen. Man kühlt hierauf den Digestor so gut als möglich ab, und destillirt das gebildete Silicium-Methyl ab. Das Destillat wird mit Kalilauge gewaschen und nach dem Entwässern mit CaCl, rektificirt. So erhält man reines, bei 30°—31° siedendes *Silicium-Methyl* $Si(CH_3)_4$. Es ist eine klare Flüssigkeit, die mit leuchtender Flamme und unter Verbreitung von Kieselsäurewolken brennt. Ihr Geruch erinnert an den des Silicium-Aethyls und einiger Kohlenwasserstoffe. Die Dampfdichte wurde der Theorie entsprechend = 3,058 gefunden (ber. = 3,045). Auffallend ist die grosse Siedepunktsdifferenz (122°) zwischen Silicium-Methyl und -Aethyl.

Kieselsäure-Methyläther. Die Verf. versuchten diese Verbindung zunächst darzustellen durch Erhitzen von Kieselsäure-Aethyläther mit Holzgeist. Aber statt der gewünschten Verbindung erhielten sie bei dieser Reaktion hauptsächlich zwischen 143° u. 147° siedenden *Kieselsäure-Methyläthyläther* $Si(CH_3)_2(C_2H_5)_2O_4$ neben einigen höher siedenden Produkten, wahrscheinlich Polysilikate. Sie fanden dann, dass sich *vollkommen reiner Holzgeist* gegen Chlorsilicium genau so verhält wie abs. Alkohol, und dass es Ebelmen nur deshalb nicht gelang auf diese Weise die Kieselsäure-Methyläther darzustellen, weil sein Holzgeist unrein oder wasserhaltig war. Die Verf. haben daher Holzgeist aus krystallisirtem oxalsaurem Methyl dargestellt und ihn durch Destillation über Natrium und wasserfreier Phosphorsäure entwässert. Dieser chemisch reine Holzgeist bräunte sich nicht einmal mit Chlorsilicium und lieferte damit die theoretische Menge von *Kieselsäure-Methyläther* $Si(CH_3)_4O_4$. Dieser Körper ist flüssig, und besitzt einen angenehmen ätherischen Geruch. Er ist in Wasser ziemlich löslich, doch scheidet sich erst mit der Zeit gelatinöse Kieselsäure daraus ab. Er siedet bei 120°—122°, hat bei 0° das spec. Gew. 1,0589. Seine Dampfdichte (gef. = 5,38, ber. = 5,26) entspricht der Condensation auf 2 Vol.

Enthält der Holzgeist die gehörige Menge Wasser, so bildet

sich bei der Einwirkung des Chlorsiliciums nicht der normale, sondern *sechsbasischer Kieselsäure-Methyläther* $Si_2(\mathrm{C}H_3)_6\Theta_7$. Dieser Körper siedet bei 201°—202,5°, sein spec. Gew. bei 0° ist = 1,1441, die Dampfdichte wurde = 9,19 gefunden, berechnet = 8,93. Er ähnelt dem normalen Aether und entspricht dem sechsbasischen Kieselsäure-Aethyläther, den die Verf. früher (Jahresb. f. 1863, 480) als Nebenprodukt bei der Bereitung des normalen Aethyläthers erhalten haben.

		Unterschied			Unterschied
$Si(\mathrm{C}H_3)_4\Theta_4$	121°	44°	$Si_2(\mathrm{C}H_3)_6\Theta_7$	202°	33°.
$Si(\mathrm{C}_2H_5)_4\Theta_4$	165°		$Si_2(\mathrm{C}_2H_5)_6\Theta_7$	235°	

Ueber die Zusammensetzung der molybdänsauren Alkalien.

Von *Marc Delafontaine.*

(Archives des sc. phys. et nat. 23, 1.)

Gelegentlich einer Untersuchung über *Molybdän-Oxyfluoride* hat der Verf. auch einige molybdänsaure Salze untersucht, über deren Zusammensetzung abweichende Angaben vorliegen.

Neutrales molybdänsaures Kali KO,MoO_3+5HO. Der Verf. hat das von Struve und Svanberg beschriebene Salz (Gmelin, Handbuch 2, 505) nicht erhalten können. Als er Molybdänsäure und Pottasche in äquivalenten Mengen zusammenschmolz und den wässrigen Auszug der Schmelze verdunsten liess, erhielt er durchsichtige, farblose, hexagonale Säulen, bis zu 3 Cent. lang und 1 Cent. breit. Der Wassergehalt dieser Krystalle entsprach der obigen Formel.

Saures molybdänsaures Kali $3KO,7MoO_3+4HO$. Diese Formel giebt der Verf. dem von Struve und Svanberg früher erhaltenen Salze $4KO,9MoO_3+6HO$. Es wurde regelmässig erhalten, wenn man Molybdänsäure selbst mit überschüssigem kohlensauren Kali behandelte, die Lösung fast zur Trockne abdampfte und den mehligen Rückstand in der geringsten Menge heissen Wassers löste. Das in Prismen krystallisirende Salz kann nicht umkrystallisirt werden, es zerfällt mit Wasser in Berührung in neutrales u. sehr voluminöses, dreifach saures Salz:

$$3KO,7MoO_3=2(KO,3MoO_3)+KO,MoO_3.$$

Das Salz ist isomorph mit dem Ammoniaksalz $2NH_4O,5MoO_3+3HO$. Die Analysen von Struve und Svanberg stimmen auch viel besser mit der obigen als mit der von ihnen gewählten Formel überein.

	Berechnet	Gefunden D. (Mittel)	St. u. Sv.		Berechnet
$7MoO_3$	73,40	73,03	72,96	$9MoO_3$	72,23
3KO	21,21	21,23	21,19	4KO	21,58
4HO	5,39	5,62	5,85	6HO	6,19
	100,00	99,88			100,00

Neutrales molybdänsaures Natron NaO,MoO_3+2HO. Nach St. und Sv. krystallisirt dieses Salz in spitzen Rhomboedern. Der Verf. hat es regelmässig nur in sehr kleinen, perlmutterglänzenden Schuppen erhalten, wie Zenker (Jahresb. 1853, 356). Das von Gentele (Jahresb. 1860, 160) beschriebene Salz mit 10HO hat der Verf. trotz mehrfach abgeänderter Versuche nicht darstellen können.

Saures molybdänsaures Natron $3NaO,7MoO_3+22HO$. Es ist das von Zenker beschriebene Salz $4NaO.9MoO_3+28HO$. Es verwittert nach dem Verf. nicht so schnell, wie Letzterer es angiebt. Es lässt sich ohne Zersetzung aus Wasser umkrystallisiren. Es verliert bei 100° 21HO, das letzte Atom Wasser entweicht erst bei 200°. Auch Zenker's Analysen stimmen besser mit der obigen, als mit der von Letzterem gewählten Formel überein.

Saures molybdänsaures Ammoniak $3NH_4O,7MoO_3+4HO$. Das am längsten bekannte und gewöhnlich zu erhaltende Salz, selbst bei überschüssigem Ammoniak. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird es unter Bildung eines unlöslichen, noch saureren Salzes zersetzt. Mit der obigen Formel stimmen nicht nur die Analysen des Verf., sondern auch die von Marignac, Svanberg und Struve, und Berlin. Nur Maly (Jahresb. 1859, 162) erhielt ein viel ammoniakärmeres Salz.

Molybdänsaures Natron-Ammoniak. Beim Behandeln einer Lösung von stark ammoniakhaltiger Molybdänsäure in Natron mit Salpetersäure, erhielt der Verf. zufällig kleine rhomboidale Prismen, die sich in siedendem Wasser ohne Zersetzung lösten. Ihre Zusammensetzung entsprach annähernd der Formel $(2^1/_3NH_4O, ^2/_3NaO)7MoO_3+5HO$. Bei einer Wiederholung des Versuchs wurden aber Prismen erhalten, die eine andere Krystallform und andere Zusammensetzung hatten. Die Analysen gaben 76,91 und 77,65°/₀ MoO_3; 4,14 und 4,26 NaO; 7,52°/₀ NH_3; 11,35°/₀ HO sie nähern sich also der allgemeinen Formel $2RO,5MoO_3$.

Silicio-Molybdate versuchte der Verf. vergebens, durch Kochen von dreifach-saurem molybdänsauren Natron mit Kieselsäure darzustellen.

Ueber die *Molybdän-Oxyfluoride* theilt der Verf. einstweilen mit, dass das *Kalisalz* $K_2MoFl_4O_2+HO$ isomorph ist mit der entsprechenden Wolframverbindung. Das *Zinksalz* $ZnMoFl_4O_2$ entspricht

nicht der Wolframverbindung, ist aber isomorph mit den Fluor-Zinn-, Titan- und Zirkonverbindungen des Zink u. Nickels.

Chemische Untersuchung einiger Flechtenstoffe.

Von Dr. *H. Lamparter*[1]).

(Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 248.)

1) *Erythrin.* Die Analysen von Stenhouse ergaben für das Erythrin die Formel $C_{20}H_{22}O_{10}$, welche von fast allen Chemikern angenommen wurde. Hesse (Ann. d. Ch. u. Ph. 118, 307) verwarf diese Formel, da eine von ihm erhaltene Bleiverbindung am besten durch die Formel $C_{28}H_{26}Pb_4O_{14} + 2H_2O$ ausgedrückt werden konnte. Der Verf. zeigt, dass das von Hesse gefundene Resultat sich auch der Formel $C_{20}H_{22}O_{10}$ anpassen lässt, wenn man diesem Bleisalz die Formel $C_{20}H_{19}Pb_3O_{10}$ giebt und dass Hesse's Analyse des freien Erythrins mindestens eben so gut mit der Formel $C_{20}H_{22}O_{10}$ wie mit $C_{28}H_{30}O_{14}$ stimmt. Der Verf. hat 2 neue Bleiverbindungen des Erythrin's dargestellt. Durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Bleiessig zu einer ebenfalls alkoholischen Lösung von Erythrin entstand ein weisser amorpher Niederschlag $C_{20}H_{17}Pb_5O_{10}$ und aus dem Filtrat von diesem Niederschlage schied Wasser eine andere weisse amorphe Verbindung $C_{20}H_{20}Pb_2O_{10}$ ab. Die erstere Verbindung entstand auch durch Vermischen einer ammoniakalischen Lösung von Erythrin mit Bleiessig in wässriger Lösung. Diese Bleisalze eignen sich indessen eben so wenig wie Hesse's Verbindung zur Feststellung der Formel des Erythrin's. Auch die von Hesse zu diesem Zwecke angewandte Bestimmung der Quantität von Orsellinsäure-Aether, welche neben Pikroerythrin beim Kochen von Erythrin mit Alkohol entstand, erwies sich als ungeeignet, da bei mehr, als zehn Versuchen immer eine nicht unbeträchtliche Menge von Orcin u. Kohlensäure entstand, wodurch die Ausbeute an Orsellinsäure-Aether verringert werden musste. Zu einem bessern Resultate gelangte der Verf. durch die Bestimmung der Kohlensäure, welche sich neben Orcin und Erythroglucin beim Kochen des Erythrins mit überschüssigem Baryt bildete.

Nach der Formel $C_{20}H_{22}O_{10}$ mussten 93,3 Proc., nach der

---

1) Der Verf. hat die Versuche von Menschutkin fortgesetzt u. berichtet auch über die bereits von M. erhaltenen Resultate. Indem wir auf die Arbeit von M. (diese Zeischr. N. F. I, 112) verweisen, beschränken wir uns auf die Anführung der neuen Beobachtungen des Verf.'s.

F.

Formel $C_{28}H_{30}H_{14}$ aber 100 Proc. kohlensaurer Baryt entstehen. Die Versuche ergaben 93,15, 93,4 und 93,8 Proc., weshalb der Verf. die Formel $C_{20}H_{22}O_{10}$ für die richtige hält.

2) *Orcin.* Von den verschiedenen Methoden zur Reindarstellung des Orcin's fand der Verf. die Reinigung durch Destillation als die beste und einfachste. Der erste ätherische (oder wässerige) Auszug von Orcin, wird in einer Retorte destillirt, wobei, wenn die Masse Syrupconsistenz erlangt hat, etwas Orcin schon mit den Wasserdämpfen übergeht. Ist alles Wasser entfernt, so erhitzt man auf 286°—290° wobei das Orcin als farblose, syrupdicke, beim Erkalten erstarrende Flüssigkeit übergeht. Durch Lösen in wenigem heissen Wasser erhält man es in schönen regelmässigen Krystallen. Das destillirte wasserfreie Orcin schmilzt bei 86°, das aus Wasser krystallisirte $C_7H_8O_2 + H_2O$ bei 58°. Wird eine etwas conc. Lösung von Orcin mit einer gesättigten Kochsalzlösung erwärmt, so scheidet sich das Orcin beim Erkalten fast vollständig in feinen Nadeln ab.

Bei der Darstellung des Tribromorcin's erhielt Stenhouse als Nebenproduct ein unkrystallinisches braunes Harz; dieses bildet sich, wie der Verf. fand, nur bei Anwendung von überschüssigem Brom und gar nicht, wenn man Bromwasser anwendet. Den Schmelzpunct des Tribromorcin's fand der Verf. bei 103°.

Fügt man zu der wässrigen Orcinlösung nur so lange Bromwasserstoff, als kein oder nur ein geringer Niederschlag entsteht, so erhält man beim Verdunsten schwach gelb gefärbte, harte, rhombische Krystalle von *Monobromorcin* $C_7H_7BrO_2$, welche in heissem Wasser ziemlich, in kaltem weniger, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind.

Mit Bleiessig giebt die Lösung einen weissen Niederschlag, aus dem Schwefelwasserstoff wieder unverändertes Monobromorcin abscheidet. Es löst sich leicht in Kalilauge, wird aber beim Kochen damit zersetzt. Schon unter 100° beginnt es zu sublimiren, schmilzt bei 135° u. zersetzt sich in höherer Temperatur.

3) *Erythroglucin.* Setzt man zu einer erwärmten conc. Lösung von Erythroglucin rauchende Salpetersäure, so findet eine heftige Reaction unter Entweichen von Stickoxyd und Kohlensäure statt und beim Eindampfen der Masse bleibt ein gummiartiger, in Wasser und Alkohol leicht löslicher Rückstand von *Erythroglucinsäure.* Das *Barytsalz* dieser Säure $C_4H_6Ba_2O_5 + H_2O$ ist ein weisses, amorphes, in Wasser wenig, in Weingeist nicht lösliches Pulver, welches durch Zusatz von Barytwasser zu der wässrigen Lösung der Säure entsteht. Das *Bleisalz* $C_4H_6Pb_2O_5$ bildet sich als weisser amorpher Niederschlag auf Zusatz von Bleiessig zu der Säurelösung. Die *Alkalisalze* sind sehr leicht löslich und nicht deutlich

krystallisirt zu erhalten. Die Erythroglucinsäure $G_4H_8O_5$ = $\left.\begin{matrix}\overset{IV.}{G_4H_4O} \\ H_4\end{matrix}\right\} O_4$ steht zum Erythroglucin in demselben Verhältniss wie die Glycerinsäure zum Glycerin. — Wendet man bei der Oxydation des Erythroglucin's eine weniger conc. Lösung u. gewöhnliche Salpetersäure an, so erhält man fast nur Oxalsäure.

Beiträge zur Kenntniss des Stickstoffeisens.

Von Dr. *C. Stahlschmidt.*

(Pogg. Ann. 125, 37.)

Der Verf. leitet um Stickstoffeisen zu erhalten nach dem Verfahren von Regnault und Fremy trocknes Ammoniak über Eisenchlorür oder Eisenchlorid, das hierbei zunächst in Eisenchlorür übergeht. Es bildet sich dann unter Erhitzung Eisenchlorür-Ammoniak. Erhitzt man stärker, so schmilzt diese Verbindung u. giebt Ammoniak aus und läst Eisenchlorür zurück, welches in dünnen Schichten, bei der Verflüchtigungswärme des Salmiaks mit dem Ammoniak neben Salmiak und Wasserstoff, *Stickstoffeisen* bildet, das sich bei stärkerer Hitze wieder in Eisen und Stickstoff, dem ein brenzlicher Geruch anhaftet, zerlegt. Hieraus erklären sich die widersprechenden Angaben über die Verbindungsfähigkeit des Eisens mit Stickstoff und über die Menge des sich mit Eisen verbindenen Stickstoffs.

Das im Ammoniakstrom erkaltete Stickstoffeisen bildet dünne Blättchen oder ein graues Pulver oder silberweisse, zerreibliche Massen. Es hat die schon von Despretz gefundene Zusammensetzung NFe_4, wie sich aus einer Eisenbestimmung und 5 Bestimmungen des Stickstoffs ergab. Der N konnte durch Glühen des NFe_4 im Wasserstoffstrome (oder auch schon im H-Strom bei demselben Wärmegrad bei dem sich Stickstoffeisen aus Ammoniak bildete) in Ammoniak übergeführt werden. Bei diesen Bestimmungen zeigte sich kaum ein Anflug von Salmiak, also war die Verbindung Eisenchlorür frei. Der Verf. giebt folgende 2 Bildungsgleichungen: 1) $4FeCl + 2NH_3 = NFe_4 + 4HCl + N$[1]; 2) $3FeCl + 3H$[2] $= 3Fe + 3HCl$ u. $4Fe + NH_3 = NFe_4 + 3H$. Für die 2. Gl. spricht besonders die leichte Zersetzbarkeit des NH_3 durch Eisen auch bei geringer Wärme unter Bildung von NFe_4.

Der Verf. zeigt ferner durch eine Versuchsreihe, dass reines Eisen aus Stickstoffeisen mit Wasserstoff erzeugt, in einer Kugelröhre soweit erhitzt, dass es übergeleitetes Ammoniak eben zersetzt,

---

1) (+2H?). 2) $NH_3 = N + H_3$.

nach einiger Zeit bis 10,8% N aufnimmt. NFe_4 verlangt 11,1%, dass sich also NFe_4 bildet.

Entgegen der Ansicht von Fremy konnte der Verf. beim Erhitzen von Eisen, aus Stickstoffeisen, in trocknem reinem Stickstoff bei Wärmegraden, die die Zersetzung des Stickstoffeisens nicht herbeiführen, keine Verbindung beobachten, ebensowenig als Eisenoxyd in einem trocknen Stickstoff- und Wasserstoffstrom viele Stunden erhitzt wurde. Das gebildete Wasser blieb bei diesem Versuche Ammoniak frei.

Das Stickstoffeisen verbrennt in eine Flamme gestreut mit lebhaftem Funkensprühen. Eine geringe Menge NFe_4 im Fe verändert *nicht* die Eigenschaften des Eisens. Mit Wasser gekocht wird es nur theilweis und schwer unter Ammoniakbildung zersetzt, aber leicht beim Glühen in Wasserdampf in Eisenoxyduloxyd u. Ammoniak gespalten. In Stickstoff geglüht verliert es seinen Stickstoff und bildet nicht NFe_4. In Salpeter-, Salz- und Schwefelsäure löst sich das NFe_4 leicht auf, in ersterer unter Entwicklung von Stickoxyd in letzteren beiden Säuren unter Freiwerden von Wasserstoff, dessen Menge dem vierten Atom Eisen entspricht und Bildung von Ammoniaksalzen. Diese Säuren entwickeln keinen Stickstoff, wie sich der Verf. durch Bestimmung des Stickstoffs im angewandten NFe_4 und Bestimmung des daraus mit HCl als NH_4Cl freiwerdenden N überzeugt hat. J, Br, Cl zersetzen in der Kälte in wässriger Lösung das NFe_4 nicht, Br und Cl geben beim Kochen Brom- und Chloreisen neben Chlor- und Bromammonium und *Wasserstoff*. Der Verf. glaubt die H-Entwicklung stamme daher, dass das Cl u. Br zunächst in HCl und HBr und Chlor- u. Bromsauerstoffsäuren übergingen.

Das nach dem Erhitzen des NFe_4 in H zurückbleibende Fe ist silberweiss und sehr dehnbar und weich, löst sich in Säuren ohne Rückstand und hat das spec. G. 6,03 und oxydirt sich leicht an der Luft. — Zum Schluss zeigt der Verf. dass seine Versuche *nicht* mit der Ansicht Fremy's, der N sei wesentlicher Bestandtheil des Stahls, vereinbar seien, auch bezweifelt er die Richtigkeit des Fremy'schen Versuchs, nach dem Stickstoffeisen in Leuchtgas oder Eisen in NH_3 und Leuchtgas *nur geglüht* Stahl bildet.

Ueber die schwefelhaltigen Radikale.

Von *A. Cahours* [1]).

(Compt. rend. 60, 1147.)

Erhitzt man in einem zugeschmolzenen Rohre 1 Vol. *Aethy-*

1) Vergl. d. Z. Heft 11, 333.

lenbromid mit 2 Vol. *Schwefelmethyl* einige Zeit auf 100°, so scheiden sich bald an den Glaswandungen kleine, weisse Krystalle ab, und hat man äquivalente Mengen beider Körper angewandt, so erstarrt der Röhreninhalt vollkommen. Man löst dann Letzteren in Wasser, und verdunstet die filtrirte Lösung im Vacuum. Man erhält so weisse, gut ausgebildete Krystalle von der Zusammensetzung $S_4(C_4H_4.(C_2H_3)_4)Br_2$. Ihre Entstehung ergiebt sich also aus der einfachen Anlagerung von $C_4H_4Br_2$ an $2(C_2H_3.S)_2$. Die Krystalle sind zerfliesslich. Heisses Wasser löst sie in jedem Verhältniss, starker Alkohol löst weniger davon auf, in Aether sind sie unlöslich. — Zerlegt man die wässerige Lösung der Krystalle mit einem Silbersalz, so erhält man neben AgBr, Lösungen, die nur bei starkem Concentriren, meist zerfliessliche, kleine Krystalle absetzen. *Silberoxyd* erzeugt eine stark alkalische Lösung, die bei einiger Concentration die Filter zerstört und die Haut schlüpfrig macht, wie eine Kalilösung. Die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit kann durch $S_4(C_4H_4.(C_2H_3)_4)O_2$ ausgedrückt werden. Neutralisirt man sie mit Salzsäure, so erhält man ein krystallisirendes, zerfliessliches Chlorid, welches mit Platinchlorid schöne orangerothe Krystalle liefert, von der Formel $S_4(C_4H_4.(C_2H_3)_4)Cl_2.2PtCl_2$.

Abgekühltes *Mercaptan* verschluckt sehr rasch *Jodwasserstoffgas*. Entfernt man Ersteres aus dem Kältegemisch, so entweicht allmälig wieder HJ. Erhitzt man aber das Gemenge 24 Stunden lang auf 100° in einer zugeschmolzenen Röhre, so scheiden sich Krystalle von *Triäthylsulfinjodür* aus und beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Schwefelwasserstoff. Man hat also:

$$3(C_4H_5.H)S_2 + HJ = S_2(C_4H_5)_3.J + 4HS.$$

Methyl-Mercaptan verhält sich ganz ebenso. — *Schwefel-Allyl* verbindet sich beim Erhitzen auf 100° mit *Jodmethyl* und liefert dem Triäthylsulfin u. s. w. analoge Verbindungen.

Der Verf. macht schliesslich noch darauf aufmerksam, dass sich alle diese Körper von der schwefligen Säure S_2O_4 oder dem hypothetischen S_2H_4 ableiten lassen und dass der Eintritt eines Alkoholradikals in den Typus H_2S_2 den Siedepunkt *erhöht*, während eine analoge Einführung im Typus H_2O_2 denselben erniedrigt:

H_2O_2	100°	H_2S_2	−73°
$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2$	+60°	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}\right\}S_2$	+20°
$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$	18°	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}S_2$	41°
$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$	78,5°	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2$	63°
$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$	35°	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}S_2$	90°

$\left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}O_2$	96°		$\left.\begin{matrix}C_6H_7\\H\end{matrix}\right\}S_2$	über 100°
$\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_6H_7\end{matrix}\right\}O_2$	70°		$\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_6H_7\end{matrix}\right\}S_2$	noch höher.

Ueber mehrere Verbindungen des fünffach Chlorantimons.

Von *R. Weber.*

(Pogg. Ann. 125, 78.)

1) *Fünffach Chlorantimon-Chlorphosphor* entsteht, wenn man dreifach Chlorantimon mit 3-fach Chlorphosphor erhitzt. Fünffach Chlorphosphor und fünffach Chlorantimon geben 3-fach Chlorphosphor und 5-fach Chlorantimon, das sich mit unverändertem 5-fach Chlorphosphor zu einer gelben, schwammigen, Wasser anziehenden, sehr schwer flüchtigen u. daher leicht von den Antimon- u. Phosphorchloriden befreibaren Verbindung vereinigt. Dieselbe Verbindung entsteht aus 5-fach Chlorphosphor und 5-fach Chlorantimon und zeigt die Zusammensetzung $SbCl_5+PCl_5$. (Das Sb wurde neben Weinsäure mit HS, Cl mit Silberlösung und nach Entfernung des Ag die Phosphorsäure bestimmt.)

2) *Fünffach Chlorantimon-Phosphoroxychlorid* $SbCl_5+PCl_3O_2$, entsteht, wenn man zu 5-fach Chlorantimon, Phosphoroxychlorid im Ueberschuss setzt u. die entstehende weisse Krystallmasse auf einem Ziegelstein neben Schwefelsäure u. Kalk trocknet.

3) *Antimonsuperchlorid-Chlorselen* $SbCl_5+2SeCl_2$ entsteht, wenn man auf 1 Aeq. schmelzendes Antimon 2 Aeq. Selen bringt und Chlor darüber leitet, die Masse wird erst flüssig dann halb fest. Auf einem Stein getrocknet bildet sie ein gelblichweisses, Wasser anziehendes und darin lösliches, nicht unzersetzt flüchtiges Pulver. (Das Selen wurde aus der wässrigen, mit Wein- u. Salzsäure versetzten Lösung der Verbindung mit schwefligsaurem Ammoniak abgeschieden und nach Vertreibung der SO_2 das Sb mit HS gefällt, in einer anderen Menge wurde wie oben angeführt das Cl bestimmt). Leitet man Cl über 1 Aeq. Sb, das mit 3 Aeq. Se zusammengeschmolzen ist, so entsteht $SbCl_5+3SeCl_2$ wahrscheinlich $SbCl_5+2SeCl_2$ gemischt mit Chlorselen, denn wendet man mehr Sb beim Schmelzen an so entsteht $SbCl_5+2SeCl_2$.

Antimonchlorid-Chlorschwefel $SbCl_5+2SCl_2$, entsteht auf die von H. Rose[1]) angegebene Weise. Der Verf. hat hierbei einen Austritt von Chlorschwefel, den Rose nur als Folge einer neben-

---

1) Pogg. Ann. 4, 582.

hergehenden Zersetzung ansah, beobachtet und zeigt, dass seine u. Rose's Analyse mehr für die angeführte Formel, als für die von Rose gegebene $SbCl_5 + 3SCl_2$ sprechen.

Antimonsuperchloridhydrat $SbCl_5 + 8HO$ entsteht, wenn man das Chlorid in möglichst wenig Wasser löst u. die Lösung über Schwefelsäure verdunsten lässt, es bildet Krystalle, die an der Luft erst sehr langsam trüb werden u. sich unzersetzt in Wasser lösen und zerfliesslich sind.

Ein Hydrat des dreifach Chlorantimon konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden, aus der wässrigen Lösung schied sich gleich $SbCl_3$ ab.

Ueber einige Toluidinverbindungen.

Von *P. Jaillard.*

(Compt. rend. 60. 1096.)

Benzoyl-Toluid $N\begin{cases}C_{14}H_7\\C_{14}H_5O_2\\H\end{cases}$. *Chlorbenzoyl* wirkt mit grosser Heftigkeit auf *Toluidin* ein. Nach beendigter Zersetzung erhält man eine sehr harte Masse, welche nach dem Pulverisiren, Waschen mit siedendem, angesäuertem Wasser, in Alkohol von 90° gelöst wird. Beim Erkalten der siedenden Lösung scheidet sich dann der Körper in langen Krystallnadeln aus. Er ist farblos, geruchlos, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Er schmilzt bei 160° und verflüchtigt sich ohne Zersetzung bei 232°. Alkalien zersetzen ihn erst in der Hitze in Benzoesäure und Toluidin.

Toluyl-Salicylamin $N\begin{cases}C_{14}H_7\\C_{14}H_5O_2\\H\end{cases}$. Dieser mit dem vorigen isomere Körper bildet sich bei der Einwirkung des *Toluidins* auf *Salicylige Säure.* Das Gemenge beider erhitzt u. schwärzt sich; erwärmt man es dann noch auf 50°, so erstarrt es beim Erkalten zu einem Haufwerk gelber Krystallnadeln. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wird der Körper rein erhalten. Er ist geruchlos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Er schmilzt bei 100°, verflüchtigt sich aber erst in höherer Temperatur. Alkalien zersetzen ihn namentlich beim Erwärmen, verdünnte Säuren lösen ihn in der Kälte u. zerlegen ihn in der Hitze Er bildet mit Salzsäure eine krystallisirte Verbindung, deren Lösung durch Platinchlorid gefällt wird.

Die Zusammensetzung des Platindoppelsalzes entspricht der Formel $C_{28}H_{13}NO_2.HCl+PtCl_2$.

Toluyl-Thiosinamin $N_2 \begin{cases} C_2S_2 \\ C_{14}H_7 . C_{14}H_5O_2 \\ H_2 \end{cases}$. Erhitzt man ein Gemenge von *Toluidin* u. *Senföl* einige Stunden lang auf 100°, so erhält man eine Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer Masse glänzender Blättchen gesteht. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol von 85°, erhält man sie rein. Sie sind dann geruchlos unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie schmelzen bei 112°.

Durch Behandeln mit Quecksilberoxyd oder Bleioxyd wird ihnen der Schwefel entzogen und eine in Alkohol lösliche, in feinen Nadeln krystallisirende Verbindung gebildet. —

Verdünnte Säuren lösen das Toluyl-Thiosinamin, scheinen sich aber nicht damit zu verbinden.

Ueber eine neue Verwandlung des Leucins.

Von Dr. *Aug. Kohler*.

(Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 367.)

Das Leucin wurde aus Valeraldehyd-Ammoniak dargestellt. Nach Limpricht's Angabe soll dasselbe mit Blausäure und Salzsäure so lange gekocht werden, bis die Oelschicht ganz verschwunden ist. Nach den Versuchen von H. Strecker (Ann. d. Ch. u. Ph. 130, 217), die der Verf. bestätigt fand, bildet sich bei dieser Behandlung aber ein krystallinischer Körper $C_{18}H_{33}N_5+HCl$, der in siedender Salzsäure nicht schmilzt und beim längern Kochen mit Salzsäure allmählich in Leucin und Ammoniak übergeht. Der Verf. vermuthet deshalb, dass Limpricht kein reines Valeraldehyd-Ammoniak angewandt habe. Um das Leucin aus der Lösung abzuscheiden, wurde diese verdunstet und das Leucin mit Ammoniak gefällt. Limpricht's Methode das Leucin durch Kochen mit Bleioxydhydrat von ClH u. NH_3 zu befreien, fand der Verf. unzweckmässig, da das Leucin eine sehr schwer lösliche Verbindung mit Blei bildet u. grösstentheils mit dem basischen Chlorblei ungelöst bleibt. Aus selbst verdünnten Lösungen lässt sich das Leucin durch Kochen mit essigsaurem Kupfer fällen. Es entsteht hierbei ein krystallinischer tiefblauer in Wasser fast unlöslicher Niederschlag von Leucinkupfer. — Trocknes Leucin wurde in einem Liebig'schen Trockenapparat in einem Oelbad einer allmählich auf 220°—230° steigenden Hitze ausgesetzt, während ein langsamer Strom von trocknem Salzsäuregas durchgeleitet wurde.

Es schmolz bei 210° und verwandelte sich unter Abgabe von viel Wasser in eine bräunliche krystallinische Masse, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse, feine Nadeln bildete, welche ohne zu schmelzen in lockeren Flocken sublimirten, im Wasser Alkalien und verd. Säuren so gut wie unlöslich wären, sich aber in starker Salpetersäure lösen und beim Abdampfen, wie es schien, unverändert wieder erhalten wurden. Die Analyse führte zu der Formel $C_6H_{11}NO$. Diese Substanz, die sich demnach aus dem Leucin durch einfachen Austritt von H_2O bildet, ist offenbar identisch mit dem sogen. *Leucinsäurenitril* und ihre typische Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_{10}O\\H\end{matrix}\right\}N$. Der Verf. hält den Namen *Leucinimid* für passender. Bei der Bildung desselben tritt als secundäres Product etwas salzsaures Amylamin auf.

Ueber das Lactimid.

Von Dr. *Julius Preu.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 372.)

Der Verf. hat in derselben Weise, wie in der vorstehenden Arbeit, das Alanin in Salzsäuregas auf 180°—200° erwärmt und dabei eine braune amorphe, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse erhalten, die nach dem Behandeln mit Bleioxydhydrat und Schwefelwasserstoff, aus Alkohol in farblosen durchsichtigen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, bei 275° schmelzenden, beim vorsichtigen Erhitzen sublimirbaren Nadeln oder Blättchen krystallisirte. Diese Verbindung ist *Lactimid* $\left.\begin{matrix}C_3H_4O\\H\end{matrix}\right\}N$. Die Ausbeute daran war verhältnissmässig gering, da ein grosser Theil des Alanin's sich in Kohlensäure u. Aethylamin zersetzt hatte.

Ueber die Umwandlung der Mandelsäure in α-Toluylsäure.

Von *A. Crum Brown.*

(Proc. of the r. s. of Edinb. 5, 409.)

Die *Mandelsäure* verhält sich bekanntlich zum Bittermandelöl genau, wie die Milchsäure zum Essigsäure-Aldehyd. Man kann daher, wie es von *Kolbe* schon längst vorgeschlagen ist, Erstere als *Oxytoluylsäure* betrachten. Der Verf. bedient sich zur Erläuterung

dieser Verhältnisse einer abweichenden Schreibweise, die aus folgenden Beispielen entnommen werden kann.

$$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}CO \qquad \left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}C\left\{\begin{matrix}(CO.\acute{H}O)\\HO.\end{matrix}\right. \qquad \left.\begin{matrix}CH_2(HO)\\H\end{matrix}\right\}C\left\{\begin{matrix}(CO.\acute{H}O)\\H\end{matrix}\right.$$ [1]

Aldehyd — Milchsäure — Fleischmilchsäure.

Denkt man sich CH_3 durch C_6H_5 vertreten, so hat man die analogen Verbindungen der aromatischen Reihe. Da nun Milchsäure leicht zu Propionsäure reducirt werden kann, so müsste die Mandelsäure eine ähnliche Zersetzung zeigen. Dem Verf. gelang diese Reaktion auch, als er Mandelsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor in einem Kolben erhitzte, der mit einem umgekehrten Kühler verbunden war. Die Flüssigkeit schied augenblicklich Jod aus und schon nach halbstündigem Kochen war die Zersetzung beendigt. Das freie Jod wurde durch Phosphor entfernt, worauf dann die decantirte, heisse Flüssigkeit beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Der ein oder zwei Mal umkrystallisirte Körper bildete breite äusserst dünne, glänzende Blätter, sehr ähnlich der Benzoesäure. Er löste sich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser, leicht im Alkohol, Aether, ätzenden und kohlensauren Alkalien. Schmelzpunkt: 76°, Siedepunkt: 264° (corr.) Die Analyse führte zur Formel $C_8H_8O_2$. Es wurde nur ein kleiner Ueberschuss an Kohlenstoff gefunden (berechn. = 70, 6°, gef. = 71, 5), der offenbar von einer Verunreinigung durch α-Toluylsäure-Aldehyd herrührte. Wenigstens berichtet der Verf. später (a. a. O. S. 455), dass er diesen Aldehyd dargestellt und an ihm genau denselben Honiggeruch wahrgenommen habe, den die von ihm analysirte Säure auch besass.

Die Reduktion der Mandelsäure zu *α-Toluylsäure* geht daher in analoger Weise vor sich, wie die der Milchsäure:

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}C\left\{\begin{matrix}CO.HO\\HO\end{matrix}\right. + HJ = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}C\left\{\begin{matrix}CO.HO\\J\end{matrix}\right. + H_2O$$

$$\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}C\left\{\begin{matrix}CO.HO\\J\end{matrix}\right. + HJ = \left.\begin{matrix}C_6H_5\\H\end{matrix}\right\}C\left\{\begin{matrix}CO.HO\\H\end{matrix}\right. + J_2.$$

Durch Neutralisiren der Säure mit Kalkspath wurde ein in Nadeln krystallisirendes Salz erhalten, das in heissem Wasser leicht löslich war. Ueber Schwefelsäure getrocknet, besass es die Zusammensetzung $C_{16}H_{14}CaO_4 + 2H_2O$[1]. — Das *Silbersalz* bildet kleine Schuppen, löslich in siedendem Wasser. Das *Kupfersalz* ist ein hellgrüner, amorpher Niederschlag. Das *Eisenoxydsalz* ist ein, dem benzoësauren Eisenoxyd sehr ähnlicher, hellbrauner Niederschlag.

Die aus der Mandelsäure erhaltene Säure stimmte in jeder Hinsicht vollkommen überein, mit der von Strecker u. Möller

1) C = 12, Ca = 40; O = 16.

aus *Vulpinsäure* dargestellten *α-Toluylsäure*. Nicht nur in ihren physikalischen Eigenschaften, sondern auch in ihrem Verhalten gegen Chromsäure und Salpetersäure fand der Verf. alle Angaben von S. und M. bestätigt. Er folgert daraus, dass

1) die *α-Toluylsäure*, trotz ihres niedrigen Schmelzpunktes, die eigentliche Homologe der Benzoesäure ist [1]), und dass

2) die Reduktion der Oxysäuren durch HJ zu Normalsäuren, nicht bloss der Fettsäurereihe eigenthümlich ist, sondern wahrscheinlich von der Lagerung des Wasserrestes im Molekül abhängt.

Der Verf. hält daher das künstliche Aufbauen der homologen Reihe auch bei den aromatischen Verbindungen für möglich. Er theilt schliesslich noch mit, dass er mit gutem Erfolge die Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Cuminol untersucht hat.

Reaction auf Eisen. Von o. Prof. Dr. *J. Natanson.*

(Briefliche Mittheilung an H. H.)

Im zwanzigsten Heft des letzten Jahrganges, der früher von Dr. Erlenmeyer herausgegebenen Zeitschrift für Chemie und Pharmacie, S. 637, findet sich eine Bemerkung des Herrn Erlenmeyer, über die von mir angegebene Reaction auf Eisen. Herr Erlenmeyer macht darauf aufmerksam, dass meine Reaction unter bestimmten, von mir nicht näher angegebenen Bedingungen nicht zum Vorschein kommt.

Darauf kann ich nur erwiedern, dass man um die Reaction des Schwefelcyankaliums auf Eisen, und folglich die Färbung des Aethers sicher hervorzurufen, *krystallisirtes* Rhodankalium frisch auflösen und anwenden muss; längere Zeit stehen gebliebene Lösungen von Rhodankalium enthalten Zersetzungsproducte die der Reaction hindernd in den Weg treten. Herr Erlenmeyer hat wahrscheinlich mit einer solchen Lösung gearbeitet.

Da meine Reaction nur auf einer Auflösung des gebildeten Eisenrhodanids in Aether beruht, so versteht es sich von selbst, dass alle Agentien die der Bildung des Eisenchlorids hinderlich sind, auch auf meine Reaction störend einwirken werden, da die von mir angegebene Verfahrungsweise nur in einer Erhöhung der Empfindlichkeit der bekannten Reaction in wässrigen Lösungen, besteht. —

Schliesslich bemerke ich noch, dass es nicht gelingt, die Reaction umgekehrt auf Entdeckung von Rhodankalium mittelst Eisenchlorid anzuwenden. Der Aether wird in diesem Falle, trotz der rothen Färbung der wässerigen Lösung nicht gefärbt. (Warschau den 14. Juni 1865).

---

1) Wenn man sich der Versuche Cannizzaro's (Jahresb. 1861, 421) über das Verhalten des *α*-Toluylsäure-Aldehyds erinnert, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass nur die *Toluylsäure* aus Xylol oder Cymol, die „eigentliche" homologe der Benzoësäure ist. Vergl. übrigens auch Kekulé (d. Z. Heft 6, 184). B.

Vermischte Beobachtungen. Von *L. Noellner.*
Briefliche Mittheilung des Herren L. Noellner an den G. O. M. R. Prof. Dr. Wöhler.)

In den letzten Monaten erregte meine Aufmerksamkeit u. a. ein Zinnchlorid, welches während des Winters aus flüssigem Zinnchlorid durch Behandeln von Zinnchlorür mit Salpetersalzsäure erhalten, sich abgeschieden hatte, weshalb ich anfangs ein Ammoniakdoppelsalz vermuthete, was sich aber nicht bestätigte, denn mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat im Wasserbade eingedampft, verflüchtigt sich Alles bis auf einen kaum sichtbaren Hauch fremder Stoffe, welche vermuthlich in den käuflichen Rohstoffen (Salpeters. u. Salzs.) enthalten waren.

Die Krystalle sind so klar, wasserhell, dass man sie in der Lauge noch liegend, leicht übersehen kann, wenn nicht grade eine Krystallfläche das Licht reflectirt. Die Ausbildung einzelner an Faden aufgehängter Krystalle geschieht nur langsam und waren dazu etwa 8 Tage erforderlich, um auf diese Weise selbständige Krystallindividuen zu erhalten, welche ein rhombisches Octaeder ähnlich Schwefel aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt zeigten.

Ihre Analyse ergab $SnCl^2 + 9HO$ eine Verbindung, die nur bei Temperaturen unter 15° R besteht und wie ich vermuthe noch nicht beschrieben ist, da z. B. das Handwörterbuch nur Verbindungen von 2, 3 und 5 At. Wasser erwähnt.

Das anliegende *Zinnoxydul* ist durch Kochen des weissen Zinnoxydulhydrats (aus Zinnsalz und Ammoniak) erhalten und zeigt bei 200 — 300 maliger Vergrösserung *lebhafte Molecularbewegung* ähnlich Gummi Gutti in Wasser.

Dünne Krystalle sind braun durchscheinend und die Form wie sie Nordenskiöld angiebt, regulär und zwar zeigen sich viele Variationen.

Das Leuchten des Camphers findet bei seinem Siedepunkt (204 —205°) durch Krystallisation statt, es zeigt sich daher auch vorzugsweise in solchen Sublimirgefässen, welche zur vollständigen Sublimation nicht die hinreichende Hitze erhielten, daher einen nicht vollständig aufsublimirten krystallisirten Rückstand enthalten und im Hals der Sublimirgefässe nicht vollständig zusublimirt waren.

Ein als *Kainit* bezeichnetes angeblich neues Mineral wurde mir dieser Tage von Stassfurt durch Herrn Thörl mitgebracht. Nach der soeben vorgenommenen flüchtigen Untersuchung besteht dasselbe aus Schwefels. Magnesia, Schwefels. Kali und Kochsalz.

Ohne Zweifel ist dieser Körper schon längst Ihnen aus erster Quelle zugesandt worden, doch will ich es heute erwähnen, um möglicherweise die Freude haben zu können, der Erste zu sein, welcher Ihnen ein schönes Exemplar (nach rhombischen Winkelverhältnissen spaltbar) umgehend nachsenden darf.

Da Kali nicht darin vertreten und das Ganze ziemlich luftbeständig ist, so scheint seine geognostische Abscheidung *nach* dem, Gyps, Schwfls. Magnesia und Schwfls. Kali haltenden Polyhalit u. Kieserit und *vor* den mehr löslichen Salzen des Thehydrit u. Cernallit geschehen zu sein.

Vor längerer Zeit erhielt ich von dort fast *chemisch reines Chlorkalium* (als Sylvin benannt) in krystallinisch durchschimmernden Massen *natürlich* vorkommend.

Vor längerer Zeit hatte ich Gelegenheit, mehre *Petroleum-Sorten* zu rectificiren, worunter eine Sorte aus Nordamerika besonders grosse Mannigfaltigkeit in den Destillationsproducten zeigte, welche ich deshalb als

Muster zurückstellte. Die ersten Destillationsproducte sind ätherisch, wasserhell, immer gefärbter werdend bis zum Theer, wie folgt:

Rohes Petroleum aus Nordamerika ℔ 2 p. c. geben rectificirt:

℔ 0,234 von Spec.-Gew. = 0,690, ℔ 0,195 von Spec.-Gew. = 0,740, ℔ 0,258 von Spec.-Gew. = 0,785, ℔ 0,236 von Spec.-Gew. = 0,820, ℔ 0,229 von Spec.-Gew. = 0,840, ℔ 0,300 von Spec.-Gew. = 0,845, ℔ 0,282 von Spec.-Gew. = 0,855. ℔ 0,052 Also ℔ 1,786 destillirt 0,128 ist Theer und Pech 0,086 Kohle = ℔ 2,0. Diese Präparate zeichnen sich durch einen *höchst unangenehmen Geruch* aus.

Harburg, den 10. Juni 1865.

Mittheilungen. Von *R. Warington.*

1) *Ueber das Verhalten des rothen Blutlaugensalzes gegen Eisenoxydsalze.* Nach verschiedenen Beobachtern erhält man hierbei bald eine braune, bald eine grüne Lösung. Die braune Lösung resultirt nach d. Verf. bei einem Ueberschuss des Eisenoxydsalzes. Sind die Lösungen hierbei hinreichend sauer, so bleibt die Flüssigkeit klar. Ist aber das Eisensalz basisch, so entsteht sofort ein hellbrauner Niederschlag.

2) *Ueber die Löslichkeit der Magnesia in Alkalisalzen.* Nicht nur Ammoniaksalze, sondern auch Kali- und Natronsalze können nach des Verf.'s Versuchen die Fällung der Magnesia durch Aetzkali verhindern. Doch stehen hierbei die Salze der fixen Alkalien in ihrer Wirksamkeit den Ammoniaksalzen nach. Durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels kann sogar die Magnesia fast vollständig ausgeschieden werden.

Versetzt man eine Magnesialösung mit nur soviel Salmiak und Ammoniak, dass die Flüssigkeit beim Stehen klar bleibt, so wird auf Zusatz von Wasser Magnesia gefällt. Offenbar verhindern also die Ammoniaksalze die Fällung der Magnesia nur, je concentrirter die Lösung ist. Daraus erklärt sich auch wohl der Umstand, dass man bei Phosphorsäurebestimmungen oft eine Trübung wahrnimmt, sobald die Waschwasser der phosphorsauren Ammoniak-Magnesia sich mit dem anfänglichen Filtrate mischen.

(Journ. soc. chem. [2] 3, 27.)

Ueber die Anwendung der fraktionnirten Destillation zur Trennung von Körpern mit naheliegenden Siedepunkten. Von *C. M. Warren.* Der Verf. hebt die Uebelstände des gewöhnlichen Verfahrens bei der fraktionnirten Destillation hervor, die selbst bei Anwendung der bekannten Würtz'schen Vorrichtung nur unbedeutend gehoben werden. Er hält es für viel zweckmässiger die Dämpfe, welche sich beim Sieden eines Gemenges entwickeln, erst durch ein passend erhitztes Rohr und dann in den Kühler zu leiten. Zu diesem Zweck verbindet man das Siedegefäss mit dem unteren Ende eines Schlangenrohres, das in einem kupfernen Cylinder eingeschlossen ist. Der Cylinder wird je nach Bedürfniss mit Wasser oder Oel gefüllt und durch eine untergesetzte Lampe auf die bestimmte Temperatur erhitzt. Das obere Ende des Schlangenrohres wird mit dem Kupfer verbunden. Man erhitzt nun die Flüssigkeit im Siedegefäss zum Kochen und erwärmt dann auch das Schlangenrohr im Cylinder *sehr allmählig*, bis die Flüssigkeit gleichmässig und nicht zu schnell aus dem Kühler heraustropft. Man kann hierbei als Regel annehmen, dass je grösser die Temperatur-Differenz zwischen der siedenden Flüssigkeit und dem Schlangenrohr ist, desto lang-

samer erfolgt die Destillation, desto vollständiger ist aber auch die Trennung der verschiedenen Körper. Hat man endlich Körper von ziemlich constantem Siedepunkt, so findet kaum noch eine Temperatur-Differenz zwischen Siedegefäss und Schlangenrohr statt. — Der Verf. versichert, dass es ihm auf diese Weise möglich gewesen ist, noch jedes Gemenge in seine Bestandtheile zu zerlegen. (American Journ. of science et arts. [2] 39, 327).

Ueber die Wirkung der Metalloide auf Glas, und das Vorkommen von Glaubersalz in allem käuflichen Glas. Von *J. Pelouze.* Bekanntlich wird Glas durch Zusetzen von Kohle oder Schwefel gelb gefärbt. Als der Verf. Glasflüsse (Gemenge von Sand, Soda und Kalkspath) mit etwas *Silicium, Bor, Phosphor* und *Aluminium* zusammenschmolz, erhielt er ebenfalls gelbe Gläser. Er beobachtete ferner, dass wenn man über in einem Platinschiffchen befindliche Glasstücke, bei Rothgluht sorgfältig gereinigten Wasserstoff leitet, auch dann eine Gelbfärbung des Glases eintrat, nicht so intensiv wie in den vorhergehenden Versuchen, aber doch deutlich genug. Demnach konnte die Gelbfärbung nur durch die Reduktion eines Bestandtheiles des Glases bewirkt werden und als solcher erwies sich das *schwefelsaure Natron.* Und in der That liess sich in dem in Wasserstoff geglühten Glase *Schwefelnatrium* nachweisen. Auch ein im Wasserstoffstrome geglühter Glasfluss enthielt Schwefelnatrium. Der Verf. fand dann, dass alles Glas des Handels schwefelsaure Alkalien enthält. Lässt man sehr fein gepulvertes Glas 24 Stunden lang auf einer Achatplatte liegen, so lässt sich durch Wasser das meiste schwefelsaure Natron aus dem Glase ausziehen.

Dass die Ursache der Gelbfärbung des Glases auf der Bildung von Schwefelnatrium beruht, wurde noch durch folgende Versuche bewiesen: Beim Zusammenschmelzen von *reinem* Sand, Soda und Kalkspath mit Kohle wurde ein vollkommen *farbloses* Glas erhalten. Ebenso wenig trat eine Gelbfärbung ein, wenn dem obigen Gemisch Phosphor, Silicium oder Bor zugesetzt wurde. Sobald man aber nur $^1/_4$ Procent Glaubersalz hinzufügte, erhielt man schon ein hellgelbes Glas, beim Zusatz von $^1/_2$ $^0/_0$ Glaubersalz war die Farbe dunkler und man konnte deutlich wahrnehmen, dass die Intensität der Farbe proportional der zugesetzten Menge Glaubersalz zunahm. Das *reine* Glas (mit schwefelsäurefreiem Material bereitet) wird durch Zusatz von Schwefel oder reinem Schwefelalkali gelb gefärbt. — Für die Technik ergiebt sich aus diesen Versuchen eine einfache Vorschrift zur Darstellung eines gelben Glases von bestimmter Intensität: man setzt dem Glasfluss eine bestimmte Menge *Schwefelcalcium* zu, welches durch Glühen von Gyps mit Kohle leicht zu erhalten ist. (Compt. rend. 60, 985).

Zur Nachweisung des Zuckers. Von *D. O. Schmidt.* Die vom Verf. früher (Ann. d. Ch. u. Ph. 119, 102) angegebene Methode zur Erkennung von Traubenzucker neben Rohrzucker mittelst Bleiessig und Ammoniak ist nicht anwendbar bei Gegenwart von Fruchtzucker und Milchzucker, da diese ebenfalls beim Erhitzen sich röthende Bleisaccharate geben; reiner Mannit dagegen verhält sich wie Rohrzucker. Ebenso schwärzen ausser Traubenzucker auch Frucht- und Milchzucker basisch salpetersaures Wismuth beim Kochen mit kohlensaurem Natron und entfärben Indigo in kalischer Lösung, während Mannit diese Reactionen nicht liefert.

(Zeitschr. f. anal. Ch. 3, 338).

Ueber die Formel des flüssigen Chlorcyans. Von *G. Salet.* Nach einer nicht veröffentlichten Dampfdichtebestimmung von *Würtz* käme diesem Körper die Formel CyCl zu. Der Verf. hat deshalb diese Bestimmungen mit sorgfältig gereinigtem Chlorcyan wiederholt. Dasselbe wurde durch langes Stehen über HgO von aller HCy befreit, wiederholt über HgO destillirt und endlich über CaCl getrocknet. Es siedete constant bei 15,5°. Alle Dampfdichtebestimmungen von 55° an und immer bei je 10° höher bis 95° ergaben übereinstimmend die für die Formel CyCl berechnete Dampfdichte = 2,13 (gefunden: 2,13). Demnach ist das flüssige Chlorcyan isomer mit dem gasförmigen[1]. (Comptes rend. 60, 536).

Ueber die Absorption des Lichtes bei veränderter Wärme. Von *Feussner.* Der Verf. bemerkt zuerst, dass der rothe Streifen des Spektrums der Indigolösung auf Zusatz von wenig schwefelsaurem Kupfer verschwindet, während der zweite helle Streifen sich langsam verschiebt; da aber freie Schwefelsäure das gewöhnliche Indigospectrum in dieser Lösung rückbildet, so bleibt es zweifelhaft, ob die Aenderung nicht durch chemische Umsetzung erfolgt ist. Eine weit geringere Verschiebung des Indigospectrums verursacht saures chromsaures Kali.

Ferner hat der Verf. erwärmte Lösungen von Eisenchlorid, Kupferchlorid, schwefels. Kupfer, schwefels. Kupferammoniak, doppelt chroms. Kali, salpeters. Nickel, Kobaltchlorür und Platinchlorid untersucht. Bei allen hat sich eine Vermehrung des Absorptionsvermögens mit steigender Wärme und besonders stark bei Chlorverbindungen gezeigt. Eine starke Lösung von Kupferchlorid wird in der Siedehitze ganz undurchsichtig. Und zwar ist die Stelle des Spectrums, welche bei zunehmender Erwärmung am längsten sichtbar bleibt, nicht genau *gleich* mit der, welche bei Vermehrung der Dicke der durchstrahlten Schicht zuletzt übrig bleibt, so dass also der hellste Streifen der erhitzten Lösung an einer anderen Stelle liegt, als bei gewöhnlicher Wärme.

Kobaltchlorür zeigt bei gewöhnlicher Wärme zwei leuchtende Streifen, von denen einer das ganze Roth, Gelb und einen Theil des Grün umfasst und sehr stark ist, der andere, ziemlich schwache, liegt im Violett. Beim Erwärmen nimmt der violette Streifen langsam an Kraft ab, und im Roth entstehen zwei ganz neue Absorptionsstreifen. Diese breiten sich, namentlich der weniger brechbare, sehr rasch mit steigender Wärme aus, und nahe der Siedhitze haben sie den ganzen hellen Streifen fast vollständig weggenommen.

Wollte man zur Erklärung dieser Veränderungen annehmen, dass durch die Erwärmung chemische Umsetzung in der Flüssigkeit eingetreten sei, so widerspricht dem, dass bis jetzt *keine* sprungweise Aenderung des Absorptionsvermögens beobachtet ist.

Dagegen sind diese Erscheinungen ähnlich der von Brewster[2] und A. beobachteten Vermehrung und Verbreiterung der Absorptionsstreifen gewisser Gase mit zunehmender Wärme. (B. d. Ak. zu Berlin 1865, 144).

---

1) Bekanntlich verhält sich nach *Henke* (An. Ch. Ph. 106, 287) das flüssige CyCl auch gegen NH_3 wie das gasförmige. B.

2) Pogg. Ann. 38, 54.

Ueber das ammoniakalische Kupfercyanür.

Von *A. Lallemand.*

(Compt. rend. 60, 1142.)

Schiff u. Bechi haben (d. Z. Heft 5, 159) dem vom Verf. früher (d. Z. 1864, 306) beschriebenen violetten Salze $NH_4Cy.2Cu_2Cy$ eine andere Formel gegeben. Der Verf. sucht nun nachzuweisen, dass S. und B. ein von dem seinigen verschiedenes Salz untersucht haben. Das Doppelsalz $NH_4Cy.2Cu_2Cy$ ist sehr wenig löslich, es lässt sich nur rein darstellen durch Auflösen von Kupfercyanür in Cyanammonium und freiwilliges Verdunsten der Lösung. Wenn es rein und krystallisirt ist, ist es fast farblos. Eine graue oder bräunliche Färbung rührt nur von Zersetzungsprodukten des Cyanammoniums her. Dieses Salz, mit 57% Cu und violett gefärbt, hatte sich damals aus dem Kupferbade abgesetzt. Es ist ganz verschieden von dem von S. und B. beschriebenen Salze. Des Verf. Salz bildete stark perlmutterglänzende Schuppen, wie etwa violett gefärbtes Naphtalin. Es löste sich in der Kälte in Ammoniak und die anfangs schwach gefärbte Lösung wurde an der Luft immer tiefer blau und liess zuletzt ein ganz anderes Salz fallen. Auf 120° erhitzt, verlor es seinen Glanz und wurde plötzlich ziegelroth. Ebenso wirkten einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Es löste sich in kalter Salpetersäure mit Hinterlassung eines rothen, aus Ferrocyankupfer bestehenden Pulvers. Da das gewöhnlich angewandte Material selten eisenfrei ist, so tritt dieses Ferrocyankupfer fast bei allen Operationen auf.

Dass S. und B. ein anderes Salz erhalten haben, findet der Verf. um so weniger auffallend, als Erstere gewiss ein anderes Kupferbad vor sich hatten, als er. Des Verf. Bad bestand aus dem rohen Niederschlage, den KCy in Kupferlösungen hervorbringt, aus KCy, unterschwefligsaurem Natron und Ammoniak. Es war nie benutzt worden und hatte einige Jahre in einem Glase mit eingeriebenem Stöpsel gestanden.

In der Hoffnung sein violettes Salz zu erhalten, hat der Verf. Kupfercyanür bei Luftzutritt in Ammoniak gelöst und an der Luft verdunstet. Er erhielt dunkelblaue Prismen, welche stets mit grauen Krystallen gemengt waren. Als er den Niederschlag, welchen KCy in Kupferlösungen bewirkt, in einem Gemenge von Ammoniak und KCy löste, kristallisirten nach einigen Tagen mehr oder weniger dunkelgrün gefärbte Doppelsalze, in feinen Na-

deln aus. Unter dem Mikroskop betrachtet, erwiesen sie sich aber alle als Gemenge. Ein hellblaues, anscheinend homogenes Salz hielt 49, 8% Cu, was der Formel $NH_4Cy.CuCy.Cu_2Cy$ entsprechen würde. Der Verf. hat diese Salze nicht weiter untersucht, sondern sich einstweilen nur überzeugt, dass sie von seinem früheren violetten Salze durchaus verschieden sind. Herr Diacon hat, auf des Verf. Wunsch, einige von des Letzteren Präparaten analysirt und alle Formeln des Verf. bestätigt gefunden. —

Chemisch-analytische Beiträge.

Von *C. D. Braun.*

(Zeitschr. f. anal. Ch. 3. 452).

1. *Zur Geschichte der volumetrischen Eisenbestimmung.* Der Verf. hat früher (Journ. f. pr. Ch. 81, 421) eine Methode zur Bestimmung der Salpetersäure angegeben, bei der er sich der von Mohr beschriebenen Eisenbestimmung mit Jodkalium und unterschwefligsaurem Natron bediente. Die Art und Weise, wie er diese Bestimmung ausführte, ist von dem Verfahren Mohr's etwas verschieden. 5 Grm. des Eisenerzes legt man in conc. Salzsäure und kocht mit etwas chlorsaurem Kali, bis alles freie Chlor vertrieben ist. Die, wenn erforderlich, filtirte Lösung wird auf $^1/_2$ Litre verdünnt, und je nach dem grösseren oder geringeren Eisengehalt 10, 20 oder 50 Cc. abpipettirt. Man versetzt mit Natronlauge bis zur Entstehung eines Niederschlags, löst diesen wieder in Salzsäure, fügt überschüssiges, festes Jodkalium hinzu und erwärmt zur vollständigen Abscheidung des Jod's ($2Fe_2Cl_3+6KJ=4FeJ+6KCl+J_2$) 15—20 Minuten lang im Wasser- oder besser Wasserdampfbade von 50—60° in einem mit luftdicht schliessendem Glasstöpsel verschlossenem Fläschchen. Nach dem Erkalten wird das Jod durch unterschwefligsaures Natron unter Zuziehung von Stärkelösung oder Schwefelkohlenstoff bestimmt. Es ist zweckmässig, erst dann Stärkelösung zuzusetzen, wenn der grösste Theil des Jods bereits gebunden und die Lösung nur noch weingelb gefärbt ist. — Die Lösung des unterschwefligsauren Natron's wird am besten durch Auflösen von 12 Grm. krystallisirten Salzes zu 1000 Cc. dargestellt und der Titre derselben mit einer Normaleisenlösung und Jodkalium bestimmt. — Die nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen ergaben sehr genaue Resultate.

2. *Eine neue Reaction auf Kobalt.* Leitet man in die Lösung von Cyankobalt in Cyankalium die Dämpfe von salpetriger Säure

oder Untersalpetersäure, oder fügt man zu der Lösung etwas salpetrigsaures Kali und Essigsäure, so entsteht eine tief-blutroth gefärbte Flüssigkeit, welche von der Bildung eines Nitrocyankobaltkaliums herrührt. In sehr verdünnten Lösungen ist die Farbe orange-rosa und der Saum der Flüssigkeit schön pfirsichblüthroth. Diese Reaktion ist sehr empfindlich, tritt jedoch bei Gegenwart von relativ viel Nickel nicht mehr in ihrer ganzen Schärfe und Deutlichkeit auf. Der Löthrohrreaction bei Anwendung von Borax steht sie um Vieles nach.

3. *Einige Reactionen auf Blausäure.* I. Die eben beschriebene Reaction kann auch zur Erkennung der Blausäure benutzt werden, ist aber für sehr verdünnte Lösungen nicht zu empfehlen. II. Fügt man zu einer Cyankaliumlösung die Lösung von Chlorkobalt, macht mit Natronlauge alkalisch und schüttelt einige Augenblicke, so färbt sich die Flüssigkeit tief dunkelbraunroth, wenn viel Cyankalium vorhanden war. Bei sehr verd. Lösungen von Blausäure wendet man besser eine alkalische Lösung von weinsaurem Kobaltoxydul-Natron (dargestellt durch Mischen von Chlorkobalt, Weinsäure und überschüssiger Natronlauge) an. In sehr verdünnter Cyankaliumlösung entsteht zwar keine braune, aber doch eine ziemlich stark gelb bis braungelb gefärbte Flüssigkeit. — III. Mischt man Lösungen von Pikrinsäure und Cyankalium, beide concentrirt und heiss, so nimmt, nach Hlasiwetz (Ann. d. Ch. u. Ph. 110, 289) die Flüssigkeit sofort eine intensiv blutrothe Farbe an, und erfüllt sich mit feinen dunklen Krystallen von isopurpursaurem Kali. Dies Verfahren liefert eine äusserst scharfe und feine Reaktion auf Blausäure und lösliche Cyanmetalle, da erstere aber durch Pikrinsäure nicht verändert wird, so muss sie vorher mit einem Alkali neutralisirt werden. Die Pikrinsäurelösung bereitet der Verf. durch Auflösen von 1 Th. Säure in 250 Th. Wasser. Wird zu dieser eine mässig conc. Cyankaliumlösung gesetzt, so entsteht beim Kochen eine dunkelrothe Färbung der Flüssigkeit, die nach einige Minuten langem Stehen noch bedeutend stärker wird. Ist die Cyankaliumlösung sehr verdünnt, so setzt man nur so viel Pikrinsäure hinzu, dass die Flüssigkeit eben citrongelb gefärbt ist und erhitzt zum Kochen. In der Regel entsteht dann noch keine rothe Färbung, diese tritt aber nach einiger Zeit, besonders, wenn man die Flüssigkeit einige Stunden an der Luft stehen lässt, in ihrer ganzen Schärfe und Schönheit ein. Der Verf. hat gefunden, dass diese Reaktion noch empfindlicher, als die Berlinerblaureaktion ist, und der Liebig'schen Reaktion (Ueberführung in Sulfocyansäure) in Bezug auf Empfindlichkeit an die Seite gesetzt werden kann.

4. *Zur Unterscheidung des Kobalts vom Nickel.* Die vorhin

unt. 3, II beschriebene Reaktion rührt von einer Oxydation des Kobaltcyanürs her und macht die Existenz eines Kobaltsesquicyanürs wahrscheinlich. Bei längerem Stehen an der Luft fällt aus der braunrothen alkalischen Lösung das Kobalt zum Theil als Oxydhydrat nieder, während ein anderer Theil in Kobaltidcyankalium übergeht, welches aus der filtrirten Flüssigkeit durch Alkohol als weisser flockiger Niederschlag gefällt werden kann und dann mit conc. Schwefelsäure zur Trockne gebracht und schwach geglüht ein rosenrothes Gemenge von Kobaltsulfat und Kaliumsulfat hinterlässt. In sehr verdünnten Kobaltlösungen bildet sich indess auch nach sehr langem Stehen kein Niederschlag von Oxydhydrat, es geht dann alles Kobalt in Kobaltidcyankalium über. Wird eine Nickellösung auf dieselbe Weise behandelt, so bildet sich weder ein Niederschlag noch wird die ursprügliche Farbe der Lösung verändert. — Dies Verhalten kann zur Erkennung von Kobald und Nickel neben einander benutzt werden. Die braune Färbung der Flüssigkeit beim Schütteln mit Cyankalium zeigt die Anwesenheit des Kobalt's. Lässt man die Lösung nun einige Zeit an der Luft stehen und trennt von dem etwa ausgeschiedenen Kobaltoxydhydrat, so giebt die Flüssigkeit, wenn Nickel vorhanden ist, beim Ansäuern einen grünlichen Niederschlag von Kobaltidcyannickel. Es ist zweckmässig, nachdem man das Kobalt erkannt hat, die alkalische Flüssigkeit schwach anzusäuern und dann zu kochen, bildet sich darauf bei weiterem Zusatz von Säure ein grünlicher Niederschlag, so ist auch das Nickel erkannt.

5. *Reaktion auf salpetrige Säure.* Die so sehr empfindliche Reaction auf salpetrige Säure mit angesäuertem Jodkaliumkleister ist nicht in allen Fällen zur Erkennung derselben geeignet, so z. B. wird sie bei Anwesenheit von viel Cyankalium, wegen der Bildung von Jodcyan nicht eintreten. In solchen Fällen ist die oben unt. 2) beschriebene Reaction sehr brauchbar. Man fügt zu der Lösung etwas Cyankalium, dann einige Tropfen Chlorkobalt und darauf einen oder mehrere Tropfen Essigsäure, worauf die Lösung die schöne, orangenrothe Farbe annimmt. Die Reaction lässt sich auch so ausführen, dass man auf eine frisch bereitete, mit Essigsäure eben angesäuerte Cyankobalt-Cyankaliumlösung vorsichtig die zu untersuchende Flüssigkeit giesst. An der Berührungsfläche bildet sich dann ein schön orangenrother Saum.

6. *Zur Unterscheidung der β Phosphorsäure von der α und γ Phosphorsäure.* Fügt man zu einer mässig verdünnten Lösung von β phosphorsaurem Alkalisalz tropfenweise eine conc. Lösung von Kobaltihexaminchlorid, so erhält man sofort einen blass röthlichgelben, aus zarten, glänzenden Krystallflittern bestehenden Niederschlag (dessen empirische Formel $H_{54}N_{8}Co_{6}P_{5}O_{34}$ ist). In verdünn-

ten Lösungen der Alkalisalze der γ und α Phosphorsäure entstehen erst nach einigen Stunden Niederschläge, die aber auch dann mit dem der β Phosphorsäure nicht verwechselt werden können. Der Verf. hat gefunden, dass auf diese Weise noch $^1/_{2500}$ an Alkali gebundene β Phosphorsäure neben Salzen der α und γ Phosphorsäure nachgewiesen werden kann. Der Niederschlag ist in kaltem und heissem Wasser nur sehr wenig löslich, wird durch verdünnte Alkalien in der Kälte nicht, wohl aber beim Erwärmen zersetzt und löst sich in Ammoniaksalzen und Säuren leicht auf.

7. *Ueber die Darstellung und Trennung des Kobaltihexaminchlorid's (Luteokobaltchlorid's) von Kobaltipentaminchlorid.* Die Methoden, diese Verbindung in grösserer Menge darzustellen, sind:

1) Man setzt eine stark ammoniakalische, mit viel Salmiak vermischte Chlorkobaltlösung längere Zeit dem oxydirenden Einflusse der Luft aus (Fremy, Gibbo und Genth).

2) Man zersetzt schwefelsaures Luteokobalt mit Chlorbarium (Gibbs und Genth).

Die erstere Methode ist mit manchen Schwierigkeiten verbunden, da bisweilen keine Spur von Luteokobaltchlorid, sondern nur Roseokobaltchlorid, bisweilen neben Roseokobaltchlorid geringe Menge von Luteokobaldchlorid, zuweilen aber auch letzteres vorwiegend entsteht und die Ursachen dieses abweichenden Verhaltens noch nicht ermittelt sind. Um aus einer stark ammoniakalischen, viel Roseokobaltchlorid enthaltenden Lösung das Luteokobaltchlorid abzuscheiden, empfiehlt der Verf. die Lösung mit conc. Salzsäure stark anzusäuern, zum Kochen zu erhitzen, von dem ausgeschiedenen violetten Roseokobaltchlorid noch heiss abzufiltriren und letzteres mit heissem salzsäurehaltigen Wasser zu waschen. Beim Concentriren des Filtrats auf dem Wasserbade scheidet sich das noch gelöst gebliebene Roseokobaltchlorid ab. Aus dem Filtrate davon kann das Luteokobaltchlorid durch starken Weingeist als ein gelber voluminöser Körper gefällt und durch Umkrystallisiren aus möglichst wenig mit Salzsäure angesäuertem Wasser gereinigt werden. Da die von Gibbs und Genth vorgeschlagene Darstellungsmethode des Luteokobaltchlorids aus Chlorkobalt mit 12 proc. Ammoniakflüssigkeit und einer reichlichen Menge von grob gepulvertem Salmiak dem Verf. kein gutes Resultat ergab, kehrte er zu seiner früheren, durch die grosse Menge von Ammoniakgas etwas unbequemen Methode zurück, nach der fein gepulvertes Chlorkobalt so lange in starke Ammoniakflüssigkeit eingetragen wird, als es sich noch löst und darauf die Lösung bei niedriger Temperatur mit Ammoniakgas gesättigt wird. Die Kobaltlösung darf indess nicht zu concentrirt sein. Als passendes Verhältniss nimmt man auf 30 Grm. CoCl, 180—200 Grm. NH_4Cl und

versetzt mit so viel gewöhnlicher Ammoniakflüssigkeit oder Wasser, dass man nach dem Sättigen mit Ammoniakgas etwa 2 Liter Flüssigkeit erhält. Die Flüssigkeit muss dann etwa 3 Wochen an der Luft stehen.

Bei der Darstellung des Luteokobaltsulfats durch Erhitzen des Roseokobaltsulfats nach dem Verfahren von Gibbs und Genth fand der Verf. es zweckmässig, die Masse in einem Porzellanschälchen unter Umrühren nur auf 300° zu erhitzen, bis nur noch wenige Dämpfe von Ammoniak fortgehen, dann die erkaltete lilafarbene Masse in mit Salzsäure angesäuertem Wasser aufzulösen und hierauf conc. Salzsäure hinzuzufügen. Der entstandene orangengelbe Niederschlag von Luteokobaltsulfat und Luteokobaltchlorid wird mit etwas Weingeist ausgewaschen, in heissem Wasser gelöst und unter Zusatz von Chlorbarium und etwas Salzsäure gekocht. Das Filtrat vom Bariumsulfat wird wieder mit Alkohol ausgefällt, der Niederschlag in heissem Wasser gelöst und wiederum, um auch die letzten Spuren des noch häufig vorhandenen Sulfates zu zersetzen, mit sehr wenig Chlorbarium gekocht. Nachdem die Flüssigkeit einige Stunden gestanden hat, wird abfiltrirt. Aus dieser Lösung fällt jetzt Alkohol reines Luteokobatlchlorid.

Ueber die Basen des Benzalkohols.

Von *S. Cannizzaro.*

(Compt. rend. 60, 1207.)

Der Verf. theilt seine, schon durch eine vorläufige Notiz (Ann. Chem. Pharm. 134, 128) bekannt gewordenen Untersuchungen, über das mit dem *Toluidin* isomere *Benzylamin* C_7H_9N, ausführlicher mit. Er hat aber ganz übersehen, dass Mendius schon 1862 (Ann. Chem. Pharm. 121, 144) das *Benzylamin* durch Behandeln von Benzonitril mit Zink und Salzsäure dargestellt, und auf seine Verschiedenheit vom Toluidin aufmerksam gemacht hat. —

Der Verf. hat sein Benzylamin durch Zerlegen von Chlortoluol mit Ammoniak dargestellt. Um es vom beigemengten Di- und Tri-Benzylamin zu befreien, verfährt der Verf. in folgender Weise. Chlorbenzyl (Chlortoluol) wird einige Tage lang mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak stehen gelassen. Es scheiden sich dann weisse Nadeln des vom Verf. früher beschriebenen *Tribenzylamins* aus. Man filtrirt davon ab, verdunstet das Filtrat im Wasserbade zur Trockne und nimmt den Rückstand in siedendem Wasser auf. Dadurch wird noch etwas von der Ni-

trilbase abgeschieden, welche in dem heissen Wasser schmilzt. Der wässrige Auszug wird etwas erkalten gelassen, filtrirt und nochmals zur Trockne abgedampft. Der Rückstand besteht aus Salmiak und den Chlorverbindungen des Benzyl- und Dibenzylamins. Durch fraktionnirtes Krystallisiren kann man daraus den löslichsten Theil des Gemenges abscheiden, er ist *salzsaures Benzylamin*. Durch überschüssiges Kali wird daraus die freie Base ölig abgeschieden. Man entfernt sie durch Schütteln mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung im Wasserbade, entwässert den öligen Rückstand durch festes Kali und destillirt. Was bei 182° übergeht ist farbloses *Benzylamin*, meist noch verunreinigt durch eine kleine Menge eines fremden Körpers (Dibenzylamin?), denn mit Wasser erhält man eine trübe Lösung. Die Base kann durch fraktionnirtes Destilliren vollkommen gereinigt werden; oder man leitet trockne Kohlensäure darüber, welche unter Wärmeentwickelung aufgenommen wird. Das trockne Salz wird mit wasserfreiem Aether gewaschen, abgepresst, in Salzsäure gelöst, das salzsaure Salz zur Krystallisation gebracht und daraus die freie Base wie oben abgeschieden. Die Beschreibung, welche der Verf. vom Benzylamin liefert, stimmt genau mit den Angaben von Mendius überein. Er fand den Siedepunkt der freien Base bei 182—183°, Mendius giebt 182,5—187,5° (corrig.) an.

Ueber die Superjodide des Caffeins und Strychnins[1].

Von *W. A. Tilden.*

Journ. of the chem. soc. [2]. 3, 99.

Jodwasserstoff-Jodcaffein $2[(C_8H_{10}N_4O_2.HJ)J_2]+3H_2O$. Löst man Caffein in schwachen, mit HJ gesättigten Alkohol, und überlässt man das Ganze einige Tage sich selbst, so scheiden sich, namentlich im Sonnenlichte, prachtvolle grüne, metallglänzende, lange Prismen ab. Sie können nicht ohne Zersetzung mit Wasser gewaschen werden. Am besten verdrängt man die Mutterlauge durch schwachen Alkohol, der einige Tropfen gefärbter Jodwasserstoffsäure enthält. Die Krystalle müssen im leeren Raum, oder in einem Strome trockner Luft getrocknet werden, da sie sich schon bei 100° zersetzen. Sie lösen sich äusserst leicht in Weingeist mit brauner Farbe auf. Die Lösung scheidet beim freiwilligen Verdunsten eine kleine Menge der scheinbar unveränderten Krystalle ab, der grössere Theil setzt sich aber, namentlich beim Verdampfen der Lösung in der Wärme, in kleinen schwarzen Warzen

1) C=12; O=16.

ab. — Der Körper besitzt alle die optischen Eigenschaften, welche das schwefelsaure Jodchinin zeigt.

Bei der leichten Zersetzbarkeit der Verbindung fiel die Wasserbestimmung nicht sehr genau aus, der Verf. hält aber die obige Formel für die richtige. — Bei einem Versuch den Körper durch Versetzen einer Caffeinlösung in verd. Schwefelsäure oder Jodwasserstoffsäure mit einer alkoholischen Jodlösung zu erhalten, bekam der Verf. nur schwarze, anscheinend krystallinische Körner. Diese enthielten 74, 13 % J und in einem anderen Versuche 75, 8 % J. Vielleicht sind sie eine der obigen analoge Verbindung mit 9 J. Eine solche Formel würde 74,51 % J. verlangen. Jedenfalls scheint nur das allmälige Freiwerden von Jod, die Bildung obiger Krystalle zu veranlassen. Dass die analysirte Verbindung 2 At. Jod frei enthält, wurde durch Zersetzen derselben mit einer titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron nachgewiesen.

Caffein wurde 4 Stunden lang mit *Jodäthyl* auf 130° erhitzt. Die Flüssigkeit enthielt jetzt HJ, freies Jod, und lieferte bei behutsamen Verdunsten glänzend braune Schuppen, die sich verhältnissmässig wenig in gewöhnlichem Weingeist lösten. Wurde zu der Mutterlauge dieser Krystalle eine Lösung von Jod in HJ gesetzt, so entstand ein dicker Niederschlag von derselben Verbindung. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper in glänzenden Blättern und rein erhalten. Er kann ohne Zersetzung bei 100° getrocknet werden. Die Analysen desselben führten zur Formel $(C_8H_{10}N_4O_2.C_2H_5.J).J_2$. — Es gelang dem Verf. nicht durch Digeriren von Caffein mit Alhohol und überschüssigem Jodäthyl Ersteres vollständig in *Aethyl-Caffein* überzuführen. Wegen der grossen Löslichkeit des *Aethyl-Caffeinjodids* wurde dieser Körper nicht rein genug für die Analyse erhalten. Nur durch Zerlegen des Superjodids mit Schwefelwasserstoff, konnte der Verf. das Platindoppelsalz des Aethylcaffeins darstellen und analysiren. Es war leichter löslich als die entsprechende Verbindung des Caffeins und entsprach der Formel $C_8H_{10}N_2O_2.C_2H_5.Cl + PtCl_2$.

Jodmethyl scheint viel leichter ein methylirtes Jodid und Superjodid des Caffeins zu erzeugen. Das *Jodid* krystallisirt in grossen farblosen Krystallen, die sehr leicht in Wasser löslich sind, weniger in Alkohol und noch weniger in Aether. Die Jodbestimmung entsprach der Formel $C_8H_{10}N_2O_2.CH_3.J$. — Löst man diesen Körper in Wasser und setzt Jodtinktur hinzu, so entsteht ein dicker Niederschlag des *Superjodids*, welcher aus Alkohol umkrystallisirt der entsprechenden Aethylverbindung sehr ähnlich sieht. Zusammensetzung: $C_8H_{10}N_2O_2.C_2H_3J + J_2$.

Erhitzt man *Caffein* nur einige Stunden lang mit *Jodäthyl*, so bleibt ein Theil desselben unverbunden. Fällt man hierauf das

gebildete Aethyl-Caffein mit Jodlösung, so scheiden sich aus dem Filtrat allmälig glänzende Krystalle eines *Caffein-Superjodides* aus, die von der beschriebenen Verbindung sich nur durch einen andern Krystallwassergehalt unterscheiden. Ihre Zusammensetzung ist nämlich $(C_8H_{10}N_4O_2.HJ).J_2+H_2O$.

Strychninsuperjodid. Pelletier hat schon früher eine Verbindung $4(C_{21}H_{22}N_2O_2).J_6=2(C_{21}H_{22}N_2O_2.HJ).J$ beschrieben. Wenn man aber eine Lösung von Strychnin in verdünntem, mit HCl oder HJ angesäuertem Alkohol, mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt, so scheidet sich ein brauner Niederschlag aus, der beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol in stark glänzenden, *rothbraunen*, prismatischen Krystallen erhalten wird. Die trocknen Krystalle sind sehr zerbrechlich. Sie verlieren bei 140° nicht an Gewicht. Ihre Zusammensetzung ist $C_{21}H_{22}N_2O_2.HJ+J_2$.

Pelletier hat auch ein Superjodid des *Brucins* mit 48,9 % J beschrieben. Als der Verf. Brucin in der so eben beim Strychnin angegebenen Weise behandelte, erhielt er ein, wie es scheint, mit dem Pelletier'schen übereinstimmendes Präparat. Versuche Superjodide des *Anilins* und einiger anderer Basen darzustellen, gaben kein bestimmtes Resultat.

Ueber Arsen- und Antimonwasserstoff.

Von Dr. *Theodor Humpert.*

(Journ. f. pr. Ch. 94, 392).

Leitet man durch conc. Schwefelsäure von 1,74—1,843 spec. Gew. Arsenwasserstoff, so färbt sich die Säure braun und nach einiger Zeit entsteht ein flockiger brauner Niederschlag, der ganz das Aussehen des von Wiederhold (Journ. f. pr. Ch. 89, 483) dargestellten festen Arsenwasserstoffs hat. Nach langem, etwa dreistündigem, Durchleiten, lässt sich Schwefelwasserstoff nachweisen, und später scheidet sich gelbes Schwefelarsen ab. Der zuerst gebildete braune Niederschlag enthielt 94,83—95,04 Proc. As, 4,6 Proc. S und 0,29—0,32 Proc. H. Der Verf. nimmt an, dass das Arsenwasserstoffgas durch die conc. Schwefelsäure zuerst in festen Arsenwasserstoff zerlegt und diesem dann noch mehr Wasserstoff entzogen wird, so dass sich metallisches Arsen abscheidet, welches mit dem gleichzeitig aus der Schwefelsäure durch Reduction entstandenen Schwefel und Schwefelwasserstoff, Schwefelarsen bildet. Der braune Niederschlag ist indess keine bestimmte Verbindung, je länger die Einwirkung dauert, um so mehr Schwefel und Wasserstoff lässt sich in derselben nachweisen. Auch

verdünntere Schwefelsäure (von 1, 26 spec. Gew.) wird durch Arsenwasserstoff in derselben Weise zersetzt.

Die Einwirkung des Antimonwasserstoff's auf die conc. Schwefelsäure ist ungleich schwächer. Da die bis jetzt bekannten Darstellungsmethoden des Antimonwasserstoffs, durch Einwirkung von verd. Schwefelsäure auf eine Legirung von Zink und Antimon, dasselbe nie rein, sondern stets mit viel Wasserstoff vermischt liefern hat der Verf. versucht das Gas durch Behandeln von Antimonnatrium und Antimonzink mit Jodwasserstoffgas und Schwefelwasserstoffgas darzustellen. Bei allen diesen Versuchen entstand aber nur Wasserstoffgas. Als beste Darstellungsmethode empfiehlt der Verf. Natriumamalgam mit einer conc. Lösung von Dreifach-Chlorantimon zu übergiessen. Unter Aufschäumen entwickelt sich sogleich Antimonwasserstoffgas. Da dieses sich aber sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur wieder zersetzt, bekleiden sich die nicht von der Flüssigkeit bedeckten Wandungen des Entwicklungsgefässes bald mit einem dicken Ueberzuge von metall. Antimon. Ein auf die gewöhnliche Weise dargestelltes, mit viel Wasserstoffgas vermengtes Antimonwasserstoffgas zeigte diese Erscheinung nicht.

Ueber eine dem Alizarin isomere Verbindung aus Naphtalin.

Von *C. A. Martius* u. *P. Griess*.

(Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 375.)

Wird der Dinitronaphtylalkohol, den die Verf. bei einer andern Gelegenheit ausführlich beschreiben wollen, mit Zinn und Salzsäure reducirt, so entsteht eine in schönen Prismen krystallisirende Verbindung $Ɵ_{10}H_6(NH_2)_2Θ,HCl,2SnCl$. Die darin anzunehmende Base $Ɵ_{10}H_6(NH_2)_2Θ$ ist sehr veränderlich und konnte deshalb in freiem Zustande nicht erhalten werden. Zersetzt man die Zinnverbindung in wässriger Lösung mit Schwefelwasserstoff und übersättigt das Filtrat mit Kalilauge bei Luftabschluss, so entsteht kein Niederschlag, hat die Luft aber freien Zutritt, so wird Sauerstoff absorbirt und es beginnt die Ausscheidung einer gelben krystallinischen Base $Ɵ_{10}H_8N_2Θ$, die mit Säuren sehr beständige, durch Farbenpracht und Krystallisationsfähigkeit gleich ausgezeichnete Salze bildet. Die Base selbst lässt sich aus kaltem Alkohol umkrystallisiren, erhitzt man aber mit Alkohol oder Wasser zum Sieden, so tritt Spaltung nach der Gleichung

$$Ɵ_{10}H_8N_2Θ + H_2Θ = Ɵ_{10}H_7NΘ_2 + NH_3$$

ein. Der neue Körper $C_{10}H_7NO_2$ krystallisirt in schönen gelbrothen Nadeln, ist indifferenter Natur, wird durch kochende Salzsäure aber sofort nach der Gleichung

$$C_{10}H_7NO_2+H_2O=C_{10}H_6O_3+NH_3$$

zersetzt und so eine mit dem Alizarin gleich zusammengesetzte Verbindung erhalten. Sie krystallisirt in gelben, in Wasser sehr schwer, in Alkohol leichter, in Aether sehr leicht löslichen Nadeln oder Blättchen, ist wie das Alizarin beim vorsichtigen Erhitzen sublimirbar und wird, wie dieses, durch Salpetersäure zu Phtalsäure und Oxalsäure oxydirt. In Ammoniak ist sie in gelbrother Farbe löslich, in dieser Lösung aber entsteht durch Chlorbarium kein Niederschlag, wodurch sie sich sofort vom Alizarin auf's Bestimmteste unterscheidet. Mit Thonerde gebeizte Baumwolle wird durch diese Verbindung nicht gefärbt, Wolle und Seide dagegen gelb. Mit Basen bildet sie eine Reihe, zum Theil schön krystallisirter Salze.

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf das blaue Iridiumoxydhydrat.

Von *C. Birnbaum*.

In einer seiner letzten Arbeiten[1]) beschreibt Claus Verbindungen von schwefliger Säure mit Rhodiumsesquioxyd, die er erhalten hat durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Rhodiumsesquioxydhydrat. Eine Reduction zu Oxydul ist ihm dabei nicht gelungen und aus diesem Grunde zweifelt er eine früher von ihm veröffentlichte Arbeit[2]) über schwefligsaures Iridiumoxydul an. Bei der Darstellung des letzteren hat er durch Wirkung der schwefligen Säure auf Kalium-Iridiumchlorid zuerst sehr complicirte Verbindungen erhalten, die mit saurem schwefligsaurem Kali behandelt das oben erwähnte Oxydulsalz gaben. Bei der sonst so grossen Analogie von Iridium und Rhodium muss allerdings eine solche Abweichung in dem Verhalten beider Metalle auffallen. Das Iridium wäre danach viel leichter zu reduciren und doch ist bekannt, wie das Iridium ebenso wie das Rhodium bisher allen Versuchen widerstanden hat, durch die sie in die dem Oxydul entsprechende Chlorverbindung übergeführt werden sollten. Claus versprach die Arbeit über die Wirkung der schwefligen Säure auf Iridiumchlorid noch einmal zu wiederholen. Ob er noch dazu gekommen

1) Bericht d. Petersburger Academie vom 2/14. März 1860. Ch. Centrbl. 1860, 680.
2) Ann. Chem. Pharm. 63, 352.

ist, davon ist bis jetzt nichts bekannt geworden. Mir aber ist es gelungen auf einem andern Wege die seinen Rhodiumsalzen entsprechenden Iridiumverbindungen darzustellen, und zwar durch die Wirkung der schwefligen Säure auf das blaue Iridiumoxydhydrat.

Suspendirt man blaues Iridiumoxyd in Wasser und leitet einen Strom von schwefliger Säure hindurch, so geht das Blau bald in ein Graugrün, zuletzt in ein Olivengrün über. Dabei löst sich ein Theil des Oxyds auf, ein anderer bleibt ungelöst. Durch wiederholte ähnliche Behandlung kann man noch viel von dem Niederschlage in Lösung bringen, aber nie alles. Ein Theil des Iridiumoxyds geht aber bei dieser Behandlung in eine graugrüne Masse über. Diese wurde auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, bis zum Aufhören der sauren Reaction. In Wasser ist die neue Verbindung ganz unlöslich. Beim Trocknen schwindet sie ungemein zusammen und hinterlässt eine schwarze amorphe Masse mit muschligem Bruch, die beim Zerreiben ein Pulver von derselben Farbe giebt, die der Niederschlag unter der Flüssigkeit hatte. Beim Erhitzen in der Röhre giebt die Verbindung schweflige Säure, Wasser und Schwefelsäure aus, unter Zurücklassung eines schwarzen Oxyds. In Salzsäure wie in Schwefelsäure löst sie sich unter Entwicklung von schwefliger Säure mit grüner Farbe auf. Salpetersäure verwandelt sie in blaues Oxyd, in Lösung geht dabei Schwefelsäure. Der in Wasser unlösliche Körper erwies sich so als ein schwefligsaures Salz des Iridiums und die Analyse ergab die Zusammensetzung: $JrSO_4 + 4aq$, die Verbindung ist also *schwefligsaures Iridiumoxyd.*

berechnet: 54,12Jr.—26SO_4—19,68HO

gefunden: 54,40.55,00.—25,68-25,40—18,9

Diese Verbindung entsteht einfach durch Addition von Iridiumoxyd und schwefliger Säure.

Die von dem schwefligsauren Iridiumoxyd abfiltrirte olivengrüne Lösung trübte sich bald beim Stehen an der Luft und beim allmäligen Verdunsten der schwefligen Säure schied sich ein hellgelber krystallinischer Niederschlag ab. Immer aber blieb die darüber stehende Flüssigkeit schwach olivengrün und schliesslich beim vollständigen Eindampfen hinterliess die Lösung eine gummiartige, braune Masse, in der noch viel von dem gelben Niederschlage zu bemerken war. Jedenfalls hatte ich es hier mit einem Gemische von Salzen zu thun, und wir werden später sehen, dass in der That schwefligsaure und schwefelsaure Verbindungen neben einander in der Lösung sind.

Das abgeschiedene gelbe Pulver konnte auf dem Filter mit Wasser gewaschen werden, es ist darin kaum löslich. Gegen Säu-

ren verhält es sich ähnlich wie das schwefligsaure Iridiumoxyd. Alkalien färben es sofort braun, offenbar unter Bildung der unten beschriebenen Doppelsalze; beim Kochen mit Alkalien wird es grün unter Ausscheidung von Iridiumsesquioxyd, das an der Luft rasch blau wird. Die Analyse zeigte, dass das Salz war:

Schwefligsaures Iridiumsesquioxyd. $Jr_2S_3O_9 + 6aq$

berechnet: 53,23Jr—32,24SO₃ — 14,53HO

gefunden: 53,5.53,9.53,5—32,18.32,5.32,37—14,42.

Diese Verbindung entsteht durch Reduction des Iridiumoxyds zu Sesquioxyd, unter Bildung von Schwefelsäure. Wahrscheinlich addirt sich zuerst Oxyd und schweflige Säure, ein Ueberschuss von letzterer wirkt dann reducirend auf das Oxydsalz nach der Formel:

$$2JrSO4 + 2SO_2 = Jr_2S_3O_9 + SO_3$$

Die hier entstehende Schwefelsäure wirkt enschieden zersetzend auf das schwefligsaure Salz, aber nur $^1/_3$ des Iridiums kann so an Schwefelsäure gebunden werden. Diese Schwefelsäure finden wir auch in der zuletzt beim Verdampfen der Flüssigkeit zurückbleibenden gummiartigen Masse. Als solche beschreibt Berzelius[1]) die schwefelsauren Iridiumsalze und offenbar haben wir hier das schwefelsaure Iridiumsesquioxyd vor uns. Zu einer Analyse rein genug, habe ich das Salz nicht bekommen.

Es war nicht möglich das schwefelsaure Iridiumoxyd in Doppelverbindungen überzuführen, wohl aber das Sesquioxyd. Einfach durch Versetzen der vom schwefligsauren Iridiumoxyd abfiltrirten Lösung mit kohlensauren Alkalien, so dass noch kein Niederschlag entsteht, und längeres Stehenlassen, bekommt man solche Doppelsalze in Form von krystallinischen Niederschlägen, die etwas dunkler von Farbe sind als das reine Sesquioxydsalz. Von solchen Verbindungen wurden analysirt:

Schwefligsaures Kalium-Iridiumsesquioxyd. $Jr_2\,K_3\,S_6O_{18} + 6aq$.
Schwefligsaures Natrium-Iridiumsesquioxyd. $Jr_2\,Na_3\,S_6O_{18} + 8aq$.
Schwefligsaures Ammonium-Iridiumsesquioxyd. $Jr_2(NH_4)_3S_6O_{18} + 6aq$.

Von den diesen Iridiumsalzen analogen Rhodiumverbindungen finden wir nur in der oben angeführten Arbeit von Claus das schwefligsaure Rhodiumsesquioxyd und das Doppelsalz mit schwefligsaurem Kali. Diese Salze sind in ihrer Form und Zusammensetzung so wie in ihrem ganzen Verhalten einander sehr ähnlich. Die von Claus hervorgehobene Analogie von Iridium und Rhodium findet sich aber auch in diesen Verbindungen. Das Iridium geht aber in manchen Verbindungen auch mit dem Platin, Claus stellt es daher zwischen Rhodium und Platin. Vom Platin haben

1) Pogg. Ann. 13, 487.

nur aber Litton u. Schnedermann[1]) Verbindungen beschrieben, die dem schwefligsauren Iridiumoxydul sehr ähnlich sind. Sollte nun nicht etwa das Iridium in seinen Combinationen mit der schwefligen Säure so gut mit dem Platin wie mit dem Rhodium gehen? Gewiss wird Claus, wenn er noch zu der Wiederholung seiner Arbeit gekommen ist, seine früheren Angaben bestätigt gefunden haben. Augenblicklich bin ich noch mit Versuchen beschäftigt, nach denen ich glaube die Existenz des schwefligsauren Platinoxyds bewiesen zu haben.

Carlsruhe. Ende Juni 1865.

Ueber die Niobverbindungen.

Von *H. Ste.-Claire Deville* u. *L. Troost.*

(Compt. rend. 60, 1221.)

Die Verf. hatten früher (Jahresb. 1863, 17) die Dampfdichte des bei 241^0 ganz stetig siedenden *Chlorniobs* zu 9,6 gefunden. Diese Zahl wich von der, sich nach Rose's Formel $NbCl_2$ berechnenden (8,6) sehr ab. Sie stimmt aber vollkommen mit der Theorie, wenn man mit Marignac das Niobchlorid Nb_2Cl_5 schreibt (Nb=47). Diese Formel ergiebt für eine Condensation auf 4 Vol. die theoretische Dampfdichte = 9,4.

Marignac's Ansichten (d. z. Heft 9, 264) werden aber noch weiter bestätigt durch die Dampfdichte des *Nioboxychlorids* (Unterniobchlorid nach Rose). Diese wurde nämlich bei 440^0 zu 7,87 und bei 860^0 zu 7, 89 gefunden. Nach der Formel NbO_2Cl_3 (Nb =47) berechnet sich dieselbe zu 7,5.

Um direkt den Sauerstoff im sog. Unterniobchlorid nachzuweisen, haben die Verf. diesen Körper durch Magnesium zu zerlegen gesucht. Die Reduktion gelingt leicht, sobald nur nicht die Temperatur überschritten wird, bei welcher das Nioboxyd durch Magnesium zerlegt werden könnte.

Das Magnesium und das Platinschiffchen, in welchem die Reduktion vor sich gegangen war, waren bedeckt mit anscheinend regulären, sehr glänzenden Krystallen, die durch Wasser nicht verändert wurden und beim Erhitzen an der Luft unter Feuererscheinung in Unterniobsäure übergingen. Krystalle derselben Art entstehen, wenn man unterniobsaures Kali mit Natrium behandelt. Vielleicht steht dieser Körper zum eigentlichen Niob in derselben Beziehung, wie Peligot's Uranyl zum Uran.

1) Ann. Chem. u. Pharm. 42, 316.

Ueber die volumetrische Bestimmung des Kobalts.

Von Dr. *Cl. Winkler.*

(Zeitschr. f. anal. Chem. 3, 420),

Da die Genauigkeit der frühern (Journ. f. pr. Ch. 92, 449) vom Verf. angegebenen Methode, das Kobalt bei Gegenwart von Nickel massanalytisch zu bestimmen, mehrfach bezweifelt worden ist, sieht er sich veranlasst, einen Nachtrag zu seiner frühern Mittheilung zu geben. Beim Zusammentreffen von Chlorkobalt mit Quecksilberoxyd und übermangansaurem Kali tritt folgende Umsetzung ein:

$$6CoCl + 5HgO + 11HO + KOMn_2O_7 = 3(Co_2O_3 3HO) + 2(MnO_2HO) + 5HgCl + KCl$$

Das Quecksilberoxyd spielt demnach hier dieselbe Rolle, wie der kohlensaure Baryt bei der Trennungsmethode von Rose, nur mit dem Unterschiede, dass es augenblicklich wirkt. Ein kleiner Theil des Kobalts entzieht sich jedoch der Einwirkung des übermangansauren Kalis und wird mechanisch als Oxydul mit niedergerissen. Der dadurch bewirkte Fehler bleibt aber immer derselbe und ist ohne Einfluss auf die Genauigkeit des Resultat's, wenn man die Titerbestimmung mit Kobaltmetall vornimmt, wird der Gehalt der Chamäleonlösung aber auf andere Weise z. B. mit Oxalsäure bestimmt, und nach der obigen Gleichung umgerechnet, so erhält man falsche Ergebnisse. Das reine Kobaltmetall stellt der Verf. durch Glühen von nickelfreiem Purpureokobaltchlorid im Wasserstoffstrom dar. Man erhält die Titerflüssigkeit von passender Stärke, wenn man 5—6 Grm. übermangansaures Kali im Litre Wasser auflöst, ein Cubikcent. fällt dann 6—7 Mgrm. Kobalt. Es ist unbedingt erforderlich, dass das übermangansaure Kali rein und frei von kohlensaurem Alkali ist und dass man die Massflüssigkeit, selbst wenn der ungefähre Verbrauch im Voraus bekannt ist, unter fortwährendem Umrühren *eintröpfelt.* — Die Gegenwart von Eisen schadet nicht, nur muss dieses natürlich als Oxyd vorhanden sein, dagegen verlangsamt die Anwesenheit von Schwefelsäure den Eintritt der Reaction, und Phosphorsäure, Arsensäure und die Sauerstoffsäuren des Chlor's und Stickstoffs verhindern sie vollständig, auch wenn dieselben nur in geringer Menge vorhanden sind.

Auf dieselbe Weise und mit gleicher Schärfe, wie das Kobalt, lässt sich auch das Mangan in der Chlorürlösung neben Eisen, Nickel und Zink bestimmen. Die Kobaltbestimmung wird daher aber bei Gegenwart von Mangan falsch werden.

Ceroxydul wird bei Gegenwart von Quecksilberoxyd durch übermangansaures Kali ebenfalls in Oxyd übergeführt, während

Lanthan und Didym unverändert bleiben. Man kann dies Verhalten benutzen, sich cerfreie Lanthan-Didymlösung darzustellen, da mit dem Ceroxyd nur ein geringer Theil der andern Oxyde niedergerissen wird.

Ueber die Umkehrung der Spectra metallischer Dämpfe.

Von *H. G. Madan.*

(Phil. Mag, [4] 29. Mai 1865, 338.)

Um die Umkehrung der gelben Natriumlinie in schwarz zu zeigen, stellt der Verf. eine erhitzte eiserne Schale unter eine mit Sand gesperrte tubulirte Glasglocke, leitet mittelst einer durch den Sand geführten Röhre Sauerstoff aus einem Gasometer in die Glocke, und wirft durch eine in den Tubulus gesteckte Glasröhre Stücke von Natrium in die Schale. Das sich entzündende glühende Matall, durch den Spectralapparat betrachtet, giebt ein continuirliches Spectrum, in dem durch die Absorption der die Glocke erfüllenden Natriumdämpfe die Linie D schwarz erscheint.

Diese Art, den Versuch anzustellen ist bequemer als die ursprüngliche von Bunsen und auch als die von Boscoe angegebene. Sie lässt sich indess noch bedeutend vereinfachen. Man hat nur nöthig, an freier Luft in einer flachen eisernen Schale Natrium über einer kleinen Gasflamme zu schmelzen und das Spaltfernrohr des auf einer etwas geneigten Ebene aufgestellten Spectralapparates schräg von oben auf die glühende Metallfläche zu richten. Sollte sich das Metall mit einer Haut überziehen, so erhitzt man es von oben mit der abwärts gekehrten Flamme eines Bunsen'schen Brenners. Die Oberfläche wird dadurch sofort blank und rein.

Ist die Flamme unter der Schale sehr klein, so sieht man nur ein continuirliches Spectrum. Bei stärkerem Erhitzen entwickeln sich weisse Dämpfe, und die schwarze Linie tritt auf. Lässt man endlich die Flamme das Schälchen rings umströmen, so sieht man die Linie gelb. Auch gelingt es leicht, die Flamme so zu reguliren, dass man die Linie schwarz mit gelben Säumen sieht.

Breslau, Juli 7. 1865. Lothar Meyer.

Ueber Cyanverbindungen der aromatischen Aldehyde.

Von *A. Reinecke* u. *F. Beilstein.*

Aldehyd-Ammoniak geht bekanntlich beim Abdampfen mit Blausäure und Salzsäure über in Alanin. Analoge Reaktionen sind

bei den aromatischen Aldehyden nicht angestellt, vielleicht weil man die Ammoniak-Verbindungen dieser Aldehyde in ihrer Constitution als vom Aldehyd-Ammoniak der Essigsäure verschieden betrachtet hat. Und doch zerfällt Hydrobenzamid mit Säuren ganz ebenso wie Letzteres. Es erschien uns daher wahrscheinlich, dass die Hydramide beim Behandeln mit Blausäure und Salzsäure Analoge des Alanins liefern müssten. Der Versuch zeigte aber, dass hierbei complicirte, Streckers Hydrocyanaldin, analoge Verbindungen entstehen.

1. *Hydrosalicylamid.* Erwärmt man Hydrosalicylamid gelinde mit Blausäure und Salzsäure, so schmilzt es zu einem Oel, das beim Erkalten einen festen Kuchen bildet. Wird diese feste Masse nun mit Alkohol umkrystallisirt, so erhält man eine orangengelbe, verfilzte Krystallmasse eines neuen Körpers, den wir *gelbes Hydrocyansalid* nennen. Die Bildung dieses Körpers $C_{22}H_{16}N_2O_3$ ergiebt sich aus der Gleichung:

$$C_{21}H_{18}N_2O_3 + CNH + HCl = C_{22}H_{16}N_2O_3 + NH_4Cl.$$

Das Hydrocyansalid stimmt in seinem Verhalten gegen Reagentien sehr mit dem Hydrocyanaldin überein. Es ist wie dieses indifferent und sehr beständig. Von Salzsäure und Barytwasser wird es selbst beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren nur spurenweise zersetzt. Im letzteren Falle bemerkte man die Bildung von Kohlensäure und Ammoniak, offenbar von der Zerlegung des angelagerten Cyans herrührend. Kochende Kalilauge zersetzt das Hydrocyansalid unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung harziger Körper. — Das Hydrocyansalid entsteht schon beim Behandeln des Hydrosalicylamids mit Blausäure allein. — Kocht man das gelbe Hydrocyansalid einige Tage lang mit Weingeist, so verwandelt es sich allmälig in prachtvolle braune, stark glänzende Nadeln einer neuen Verbindung, welche mit dem Hydrocyansalid isomer ist. Wir nennen sie deshalb *braunes Hydrocyansalid.* Dieser Körper verhält sich gegen Reagentien wie die gelbe Verbindung. Er unterscheidet sich von Letzterer ausser durch seine Krystallform, auch noch durch seine bedeutendere Löslichkeit in Weingeist.

2. *Hydrobenzamid.* Behandelt man *Hydrobenzamid* in gleicher Weise, wie eben beim Hydrosalicylamid angegeben, so wird es zum grössten Theile unter Freiwerden von Bittermandelöl zersetzt. Uebergiesst man aber das Hydrobenzamid mit viel Alkohol und setzt dann Blausäure und Salzsäure, oder auch nur Blausäure hinzu, so erhält man beim Erkalten der erwärmten Flüssigkeit weisse, körnige Krystalle von *Hydrocyanbenzid* $C_{23}H_{17}N_3$

$$C_{21}H_{18}N_2 + 2CNH + HCl = C_{23}H_{17}N_3 + NH_4Cl.$$

Dieser Körper ist offenbar identisch mit Laurent's *Benzoylazotid*. Laurent's und Gerhardt's Formel für diesen Körper $C_{15}H_{12}N_2$, lässt sich ebenso gut in $C_{23}H_{17}N_3$ umwandeln. — Erhitzt man das Hydrocyanbenzid mit Schwefelkohlenstoff in einem zugeschmolzenen Rohr auf 100°, so löst es sich und bildet beim Erkalten *kleine*, glänzende Krystalle.

Anishydramid bildet nur langsam mit alkoholischer Blausäure, einen, wie es scheint, mit Hydrocyanbenzid analogen Körper. — Noch schwieriger ist mit *Furfuramid* dieselbe Reaktion ausführbar. Nach monatelangem Stehen hatten sich einige wenige schillernde Krystalle gebildet. —

Ueber die Amine des Benzalkohols.

Von *S. Cannizzaro.*

(Compt. rend. 60. 1300.)

Dibenzyl-Toluidin $N\left\{\begin{matrix}(C_7H_7)a\\(C_7H_7)b\\(C_7H_7)b\end{matrix}\right.$ [1]. *Toluidin* wurde mit einer äquivalenten Menge *Chlorbenzyl* $C_7H_7.Cl$ in alkoholischer Lösung einige Stunden lang im Wasserbade erhitzt. Der Röhreninhalt wurde dann verdunstet, der Rückstand mit Wasser und Kali versetzt und das ausgeschiedene rohe *Benzyl-Toluidin* mit Aether ausgezogen. Der ätherische Auszug wurde verdampft, der Rückstand mit Alkohol und einem zweiten Molekül Chlorbenzyl versetzt und das Ganze 24 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt. Dann verjagte man den Alkohol und versetzte den Rückstand mit Wasser, wobei sich ein zum Theil krystallisirender Körper ausschied, der mit kaltem Alkohol gewaschen und einige Mal aus siedendem Weingeist umkrystallisirt wurde. So erhielt man das reine *Dibenzyl-Toluidin.* Es krystallisirt in sehr feinen Nadeln, schmilzt zwischen 54,5° und 55°, löst sich nicht in Wasser, in siedendem Alkohol viel leichter als in kaltem. Es wird am Lichte gelb. —

Das *salzsaure Salz* dieser schwachen Base wird erhalten durch Lösen derselben in alkoholischer Salzsäure und Verdunsten der Lösung im Vacuum. Das Salz ist in Alkohol sehr leicht löslich, durch Wasser wird es zersetzt, indem sich die freie Base abscheidet. — Das *Platinchlorid-Doppelsalz* wird in kleinen orangegelben Krystallen erhalten, wenn man eine alkoholische Lösung der Base

---

1) (C_7H_7) a = Cresyl, (C_7H_7) b = Benzyl. C = 12; O = 16.

mit dem gleichen Volumen Aether mischt und dann eine concentrirte wässrige, oder alkoholische Lösung von Platinchlorid hinzufügt. Der nach einigen Stunden entstehende Niederschlag wird mit einem Gemenge von Alkohol und Aether gewaschen. — Giesst man eine wässrige Platinchloridlösung in die alkoholische Lösung der Base, ohne Zusatz von Aether, so bildet sich zuweilen ein harziges Doppelsalz, das mit der Zeit krystallisirt, oft aber erhält man nur rosenrothe, oder chokoladenbraune Niederschläge, offenbar schon zersetztes Platindoppelsalz. Auch das Platindoppelsalz wird durch Wasser unter Freiwerden der Base zerlegt.

Diese Angaben genügen um zu beweisen, dass das *Dibenzyl-Toluidin* blos isomer ist, mit dem vom Verf. früher entdeckten *Tribenzylamin*.

Der Verf. hat vergeblich versucht das *Benzylamin* in vortheilhafterer Weise darzustellen. Beim Behandeln des Chlorbenzyls mit Ammoniak wurde stets die grösste Menge in Di- und Tribenzylamin verwandelt. Die Benzylreihe stimmt darin ganz mit der Methylreihe überein. Selbst bei der Zersetzung des cyansauren Benzyläthers, nach dem Verfahren von Würtz, entstand Benzylamin, gemengt mit den anderen Basen. Der Verf. untersucht diese Reaktion weiter. Er hofft später zeigen zu können, dass während *Toluidin* bei der Einwirkung auf gewisse Alkaloide, den Wasserstoff darin gegen *Cresyl* (C_7H_7)a austauscht, unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniak, das isomere *Benzylamin* nichts von diesem Verhalten zeigt.

Untersuchung über die Bestandtheile der Vanille.

Von *A. M. Stokkeby.*

(Pharm. Zeitschr. f. Russl. 3. Jahrg. S. 385, 409, 429 u. 461).

Der Verf. ist bei Untersuchung des krystallisirten Bestandtheils der Vanille, des *Vanillins*, zu ganz anderen Resultaten gelangt, wie früher Gobley (Jahresb. 1858, 534). Er befreite die Vanilleschoten zunächst von ihrem krystallinischen Anflug (Vanillin) und behandelte sie dann, nach dem Zerkleinern, mit Aether, Alkohol u. s. w.

Die zerschnittenen Schoten wurden 8 Tage lang mit *Aether* von 0,730 spec. Gew. stehen gelassen und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung, bis zum Dickwerden derselben überlassen. Der Rückstand, mit Wasser übergossen, schied eine harzige Masse aus, die aus *Harz*, *Wachs* und *fettem Oel* bestand. Der gelb gefärbte wässrige Auszug setzte beim Verdunsten in gelinder Wärme erst etwas tiefbraunes Harz ab, dann feine gelbe Krystalle,

(A) und enthielt endlich nur noch durch Bleizucker fällbare, *eisengrünende Gerbsäure*.

Die mit Aether ausgezogene und von allem anhängenden Aether wieder befreite Vanille wurde hierauf einer mehrtägigen heissen Behandlung mit *Alkohol* von 93%/o unterworfen. Die braune Tinktur liess man verdunsten, setzte dann Wasser zu, erwärmte bis zur Verflüchtigung allen Alkohols und liess erkalten. Es schied sich wieder eine tiefbraune, aus Harz, Wachs und Fett zusammengesetzte Masse aus. Die gelbe, wässrige Lösung schied beim Verdunsten keine Krystalle aus. Mit Ammoniak neutralisirt, entstand auf Zusatz von Bleizucker ein Niederschlag, der mit Schwefelwasserstoff zerlegt wurde. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wurde durch Thierkohle entfärbt und verdunstet. Es schieden sich einige Krystalle (B) von Vanillin aus, die mit den früher erhaltenen (A) vereinigt wurden. — Das Filtrat vom Bleizucker enthielt noch *Gummi* und gährungsfähigen *Zucker*.

Die mit Aether und Alkohol erschöpfte und wieder getrocknete Vanille wurde mit *Wasser* digerirt. Der wässrige Auszug enthielt weder *Pflanzeneiweiss* noch *Stärke*, sondern nur *phosphorsaure* und *schwefelsaure* Salze. — Verdünnte *Salzsäure* zog hierauf noch etwas *Oxalsäure* und *Kalilauge Humussäure* aus.

Wurde die klein geschnittene Vanille mit Wasser destillirt, so erhielt man ein opalisirendes Destillat, das durch Schütteln mit Aether klar wurde. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten Krystalle von Vanillin. — Der Destillationsrückstand wurde colirt, eingeengt und dann mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung wurde verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgenommen, der wässrige Auszug durch Thierkohle möglichst entfärbt und concentrirt. Es schied sich jetzt eine ansehnliche Menge von Krystallen aus, die mit den früher erhaltenen vereinigt wurden.

Die als Ueberzug auf der Vanille haftende Krystallmasse von Vanillin wurde für sich in Aether gelöst, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand durch Lösen in Wasser und Behandeln mit Thierkohle von der beigemengten Gerbsäure befreit. Die beim Verdunsten des wässrigen Auszuges erhaltenen Krystalle bildeten farblose, harte vierseitige, nadelförmige Prismen. Ihr Geruch und Geschmack erinnern an den der Vanille. Der Schmelzpunkt wurde in mehreren Versuchen übereinstimmend bei 82° gefunden (die früheren Beobachter geben 76—78° an). Der Körper kann nur bei ziemlich hoher Temperatur und durch rasches Erhitzen unverändert sublimirt werden.

1 Thl. Vanillin löst sich bei 15° in 6⅓ Thl. Aether von 0,73 spec. Gew. Von kochendem Aether wird kaum ein gleiches

Gewicht erfordert. 1 Thl. Vanillin löst sich in $5^2/_3$ Thl. Alkohol von 0,823 spec. Gew. bei 15° auf. Kochender Alkohol löst fast ebensoviel wie kochender Aether. 1 Thl. Vanillin löst sich bei 15° in 198 Thln. Wasser und in 11 Thln. kochendem Wasser.

Die Lösungen des Vanillins röthen schwach Lackmus. Die wässrige Lösung wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul, salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Palladiumoxydul nicht gefällt. Platinchlorid erzeugt einen massigen, blassgelben, flockigen Niederschlag. Bleizucker giebt nur eine unbedeutende gelblichweisse, flockige Trübung, die auf Zusatz von Essigsäure verschwindet. Beim Abstumpfen der freien Säure mit Ammoniak entsteht nun eine bedeutendere gelbliche Trübung. — *Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung des Vanillins prächtig dunkelviolett.* — Concentrirte Schwefelsäure löst die Substanz in der Kälte leicht mit grünlichgelber Farbe auf, die durch Erwärmen blutroth wird. Salpetersäure von 1, 33 spec. Gew. wirkt energisch unter Entwicklung braungelber Dämpfe und Bildung von Oxalsäure ein. Die Substanz erwies sich als stickstofffrei. Die Analysen der bei 60° getrockneten Verbindung führten zu der Formel $C_{34}H_{22}O_{20}$, welche von der von Gobley gegebenen $C_{20}H_6O_4$ gänzlich abweicht.

	Berechnet	Gefunden 1.	2.	3.	Gobley (gefunden)
C	52,85	52,33	51,67	53,58	75,22.
H	5,70	5,83	5,54	5,64	3,98.

Die Analysen 1 und 2 waren mit Substanz aus dem krystallinischen Anflug der Vanille angestellt, Analyse 3 mit aus den Auszügen erhaltenen Krystallen (A, B...). Beide Arten von Krystallen stimmten aber vollständig mit einander überein. Da dieser Bestandtheil der Vanille jedenfalls saure, wenn auch schwach saure Eigenschaften besitzt, so hält der Verf. den Namen *Vanillesäure* für passender.

Die Einwirkung von Cyankalium auf Dinitrophenylsäure[1]).

Von *L. Pfaundler* und *A. Oppenheim.*

Die Mutterlauge der Pikrinsäurefabrication besteht aus einer syrupartigen Masse, welche nach den Beobachtungen der Herren Coblentz, Fabricanten in La Briche St. Denis bei Paris durch gewöhnliche Salpetersäure nicht weiter angegriffen wird. Durch Sättigung mit Barytwasser sind daraus schöne, mehr als ein Centimeter lange rhombische Prismen von hellbrauner Farbe erhalten worden, welche uns zur Untersuchung gütigst mitgetheilt worden

1) C = 12; O = 16.

sind. Dieselben lassen sich durch Umkrystallisiren nicht weiter reinigen. Salzsäure fällt aus ihrer Lösung eine Säure, welche sich in viel Wasser mit Hinterlassung eines harzartigen Rückstandes löst. Wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser und schliesslich aus Alkohol liefert eine schwach gelb gefärbte nadelförmig krystallisirte Säure, deren Eigenschaften der Binitrophenylsäure entsprechen. Ihre Analyse ergab für C 38. 25, für H 2. 31, während die Theorie verlangt für C 39. 12 und für H 2. 18.

Die Säure ward in Kalisalz verwandelt, um die anhaftende Pikrinsäure in Gestalt ihres unlöslichen Kalisalzes zu entfernen und aufs Neue gefällt. Durch Kochen mit rauchender Salpetersäure wird dieselbe in Pikrinsäure umgewandelt, wie sich aus folgender Bestimmung ergiebt:

	Gefunden	Berechnet
C	31. 61	31. 44
H	1. 49	1. 31.

Bekanntlich haben Hlasiwetz und Baeyer durch Einwirkung von Cyankalium auf Pikrinsäure vor mehreren Jahren isopurpursaures Kalium erhalten, und Baeyer hat bereits damals (1859) die Einwirkung des Cyankaliums auf Dinitrophenylsäure constatirt, ohne diese Beobachtung weiter zu verfolgen. Es erschien uns von Interesse zu sein, unser Material zur Wiederaufnahme dieser Untersuchung zu benutzen.

Zu diesem Zwecke wurde eine Lösung von zwei Theilen Cyankalium auf 60° erwärmt und eine concentrirte wässrige, oder eine verdünnte alkoholische Lösung von 1 Theil der völlig gereinigten Säure allmählich zugefügt. Die Lösung färbte sich unter Ammoniakentwicklung braunroth und setzte nach mehreren Stunden Krystallflimmer ab. Dieselben sind viel löslicher als das entsprechende isopurpursaure Salz und ausserordentlich zersetzlich. Durch Kochen wird ihre anfänglich rothe Lösung braun und das beim Erkalten auskrystallisirte Salz hinterlässt beim Wiederauflösen einen kohlenartigen Rückstand. Dieselbe Veränderung erleidet das feuchte Salz beim Trocknen im Wasserbade. Es wurde zur Reinigung mit wenig kaltem Wasser gewaschen und aus warmen Wasser umkrystallisirt, indem man die erste Krystallisation und die letzte bei Seite liess und nur die mittlere, welche aus einem helleren Krystallpulver besteht, auspresst und über Schwefelsäure trocknet. Dasselbe ist im trocknen Zustande tief dunkelroth mit grünlichem Metallglanz, und löst sich in Wasser und in Alkohol mit intensiv Kirschrother Farbe auf.

Zur Reindarstellung ist es vortheilhaft von vorn herein mit kleinen Mengen zu operiren. Die Lösung hat den charakteristischen Geruch nach Cyansäure, welchen Hlasiwetz auch bei den

Isopurpuraten beobachtet hat. Zum Färben ist sie ihrer Zersetzlichkeit wegen ungeeignet. Auch ist die Darstellung ihrer Säure (ebenso wie die der Isopurpursäure) bisher nicht gelungen.

Das lufttrockne Kaliumsalz kann im Wasserbade erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden, und hat nach 24 stündigem Erhitzen auf 100° folgende analytische Resultate ergeben:

1. 0.1920 Grm. Substanz gaben 0.0590 K_2SO_4

2. 0.2345 Grm. „ „ beim Verbrennen mit chromsaurem Blei 0.2977 CO_2 und 0.2345 H_2O.

3. 0.228 Grm. Substanz geben bei einem Barometerstande von 759,6MM. und der Temperatur 18°5 40.25CCm. Stickstoff entsprechend 36.3CCm. bei 76°MM. und 0°.

Bei mehrstündigem Erhitzen auf 150° verlor die Substanz Wasser, ohne sich weiter zu verändern und zwar verloren 0.543 Grm. Substanz 0.037 Grm. Wasser.

Hieraus berechnet sich die Formel

$$C_8H_5KN_4O_4 + H_2O$$

	Berechnet		Gefunden
C	34.50	.	34.62
H	2.52	.	2.56
K	14.09	.	13.81
N	20.12	.	20.06
O	28.75	.	——
H_2O	6.47		7.31

Die von Hlasiwetz für das isopurpursaure Kalium aufgestellte Formel $C_8H_4KN_5O_6$ unterscheidet sich von der obigen so, wie sich die Dinitrophenylsäure von der Pikrinsäure unterscheidet, d. h. durch den Mindergehalt von 1 H und den Mehrgehalt von NO_2. Ausserdem enthält unser Salz ein Molekül Krystallwasser. Wir schlagen für die Säure desselben den Namen Metapurpursäure vor.

Die Lösung des Kaliumsalzes giebt mit Chlorstrontium, Chlorbarium, schwefelsaurem Kupfer und salpetersaurem Silber braune Niederschläge. Das metapurpursaure Silber ist dunkelroth mit grünem Metallglanz; es hält mit grosser Hartnäckigkeit Kaliummetapurpurat zurück. Auswaschen mit heissem Wasser, bis das Waschwasser fast farblos ablief, liess einen unlöslichen Rückstand, der 31.8 p. C. Silber enthielt. Die Formel des wasserfreien Salzes verlangt einen Gehalt von 32. 8 p. C. Silber.

Nach Hlasiwetz Anschauungsweise würde der Metapurpursäure die rationelle Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4(NO_2)N \\ 2(CHNO) \end{matrix}$$

zukommen, deren Kaliumsalze noch ein Molekül Krystallwasser enthält.

Nach Analogie mit Baeyer's Formel für die Isopurpursäure (Pikrocyaminsäure) wäre die Formel unserer Säure $= C_6H_4(NO_2)(NCy_2)O$. Diese unterscheidet sich von der obigen durch den Mindergehalt von H_2O. Das Kaliumsalz müsste also zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

Dass das Kaliumsalz unsrer Säure bei 150° nur H_2O und nicht $2H_2O$ verliert, scheint dieser Anschauung entgegenzustehn. Doch reichen die bis heute gewonnenen Thatsachen schwerlich aus, um die rationellen Formeln dieser Verbindungen zu erkennen. Es ist zu bemerken, dass nach Finckh das Einwirkungsprodukt von Cyankalium auf Chrysaminsäure mit keiner der obigen Anschauungen in Einklang steht. Die Mononitroverbindungen können wie es scheint nicht dazu dienen, unsere Kenntnisse in dieser Richtung zu vermehren. Denn ebenso wenig wie es Finckh gelungen ist, die Nitrobenzoësäure entsprechend umzuwandeln, ebenso wenig konnten wir eine Reaction von Cyankaliumlösung auf Nitrobenzin und auf Nitronaphtalin erzielen, Dinitrobenzin dagegen wird dadurch in eine rothe, Dinitronaphtalin in eine grüne Substanz verwandelt. Beide Körper entziehen sich durch ihre leichte Zersetzbarkeit der Untersuchung.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass die leichte Zersetzbarkeit der Metapurpursäure von andern Umwandlungsprodukten der Dinitrophenylsäure getheilt wird. Herr Saytzeff und einer von uns haben die Einwirkung von Jod und Phosphor auf eine Lösung dieser Säure untersucht, und dabei ein krystallisirtes stark hygroscopisches Jodür erhalten, das bei allen Versuchen es zu reinigen zerstört ward. Wir mussten uns daher auf annähernde Analysen beschränken, welche einen Gehalt von Sauerstoff ergaben. Die Dinitrophenylsäure weicht daher wie es scheint von der Pikrinsäure in ihrem Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure ab, indem sie dadurch in eine Aminsäure und nicht in ein Amin verwandelt wird.

July 15, 1865.

Ueber die Millon'sche Reaktion auf Proteïnstoffe. Von *W. Kühne* und Dr. *Rudneff.* (Arch. f. path. Anat. 33, 71.) Die Verf. haben sich überzeugt, dass für die Anstellung der genannten Reaktion genau die Bedingungen gelten, welche kürzlich Lothar Meyer für das Gelingen der Hoffmann'schen Tyrosinreaktion anführte (Ann. Ch. Pharm. 130, 156). Das Reagenz braucht durchaus kein Quecksilberoxydul zu enthalten, wie oft fälschlich angegeben wird, sondern es kommt nur darauf an, dass die Quecksilberoxydlösung keinen Ueberschuss von Salpetersäure enthalte, was man leicht erreicht, wenn man die Lösung von einem Ueberschuss des gelben Quecksilberoxyds nach längerem Stehen und Umrühren abfiltrirt. Diese Lösung färbt an und für sich auch bei längerem Kochen keinen Eiweisskörper deutlich roth, sondern höchstens orange, alle werden

aber sehr bald stark purpurroth, sobald einige Tropfen sehr verdünnter rauchender Salpetersäure hinzugefügt werden. Dasselbe geschieht auch, wenn man den in Eiweisslösungen beim Kochen mit der Quecksilberlösung auftretenden weissen Niederschlag erst filtrirt, auswäscht und dann mit einer Spur verdünnter unreiner Salpetersäure weiter erhitzt. Die Uebereinstimmung mit der Tyrosinreaktion ist so vollkommen, dass die Erkennung dieses Körpers ganz unmöglich wird, wenn er mit irgend welchen Eiweisskörpern, Spuren von Pepton u. dergl. verunreinigt ist.

Massanalytische Bestimmung des Mangan's mit übermangansaurem Kali. Von **Rudolph Habich.** A. Guyard (Chem. News 1863 Nr. 211, 292) hat eine Methode zur Bestimmung des Mangan's veröffentlicht, welche darauf beruht, dass übermangansaures Kali, wenn es auf eine stark verdünnte, 80° C. warme Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul wirkt, eine vollständige Fällung des Mangan's als Hyperoxydhydrat nach der Gleichung $3(MnOSO_3)+KOMn_2O_7+7HO=5(MnO_2HO)+KOSO_3+2(HOSO_3)$ veranlasst. Bei der Prüfung dieser Methode fand der Verf.:

1) dass sie in neutralen Lösungen genaue Resultate liefert,

2) dass eine geringe Menge freier Schwefelsäure den Verbrauch an Chamäleonlösung merklich steigert und die Resultate, wenngleich nicht unbrauchbar, doch weniger genau macht, während etwas mehr freie Schwefelsäure die Reaktion ganz verhindert,

3) dass für freie Salzsäure das in Betreff der freien Schwefelsäure Gesagte in erhöhtem Masse gilt,

4) dass bei Anwesenheit von Eisenoxyd und Chromoxyd die Methode unbrauchbar ist. Die Gegenwart von Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Zinkoxyd, Thonerde und Kalk aber, wenn den sonstigen Bedingungen Genüge geleistet ist, die Genauigkeit der Bestimmung nicht beeinträchtigt.

(Zeitschr. f. anal. Ch. 3, 474).

Ueber die Umwandlung salpetersaurer Alkalien in Chloride. Von Dr. **B. Lucanus.** Die vollständige Ueberführung der salpetersauren Alkalien in Chloride durch Eindampfen mit Salzsäure gelingt bekanntlich äusserst schwierig. Der Verf. hat gefunden, dass selbst nach 6mal wiederholtem Eindampfen von Salpeter, jedesmal mit einer überschüssigen Quantität 30procentiger Salzsäure, der Rückstand noch unzersetzten Salpeter enthielt. Leichter und sicherer gelingt diese Umwandlung, wenn man die Lösung mit Trauben- oder Rohrzucker verdunstet, den Rückstand glüht und mit etwas Salzsäure auszieht. Bei geringen Mengen von Traubenzucker ist ein Verlust von Kali durch die zu heftige und plötzliche Verpuffung schwer zu vermeiden und ausserdem enthält dann die Lösung der geglühten Masse noch grosse Mengen von salpetriger Säure. Die 4—6fache Menge von Traubenzucker gegenüber den salpetersauren Salzen genügt indess zur vollständigen Zerlegung und Austreibung der Salpetersäure und die Verpuffung ist dann bereits so schwach, dass bei gehöriger Vorsicht jeder Verlust vermieden werden kann. (Zeitschr. f. anal. Ch. 3, 403).

Ueber die Ausfällung der Phosphorsäure als phosphormolybdänsaures Ammon. Von **R. Fresenius.** Der Verf. hat eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um die Umstände kennen zu lernen, welche bei der Ausfällung

der Phosphorsäure mit molybdänsaurem Ammon zur Erzielung richtiger Resultate eingehalten werden müssen. Aus diesen Versuchen ergeben sich folgende Schlüsse:

1) Die Bestimmung der Phosphorsäure durch Fällung mit Molybdänlösung liefert an und für sich durchaus befriedigende Resultate.

2) Salpetersäure beeinträchtigt, selbst wenn sie in sehr grossem Ueberschuss vorhanden ist, die Genauigkeit des Resultates nicht.

3) Salzsäure verhindert, wenn sie in grösserer Menge anwesend ist, die Fällung ganz oder theilweise, erst wenn ihre Menge auf etwa 3 Proc. (das Gewicht der ganzen Flüssigkeit = 100 gesetzt) gesunken ist, fangen die Resultate an, sich der Wahrheit zu nähern.

4) Bei gleichzeitiger Anwesenheit von viel Salpetersäure ist die Anwesenheit einer etwas grösseren Menge Salzsäure noch nachtheiliger, so dass alsdann schon 3,3 Proc. ClH das Auftreten des Niederschlags ganz verhindert.

5) Schwefelsäure, Eisenchlorid, Chloraluminium üben selbst in grösserer Menge keinen nachtheiligen Einfluss aus.

6) Bei Anwesenheit von viel Salmiak fallen die Resultate um ein Geringes zu niedrig aus.

7) Mit steigender Verdünnung durch Wasser bleibt das Resultat mehr und mehr hinter der Wahrheit zurück. (Zeitschr. f. anal. Chem. 3, 446).

Ueber die Bestimmung der Kohlensäure im Leuchtgase. Von *Fr. Rüdorff.* Der Verf. lässt die nur kleinen Mengen Kohlensäure von Kali aufnehmen und durch ein gleiches Volumen Kalilauge ersetzen. Man bedient sich zu diesem Zweck eines dreihalsigen Glasgefässes. In der ersten Oeffnung ist ein mit Indigolösung gefülltes Manometer mit Millimetertheilung. In der zweiten sind zwei mit Hähnen versehene Glasröhren (eine bis auf den Boden) zum Einfüllen des Gases befestigt. Die dritte enthält eine in Cubikcentimeter getheilte Hahnpipette mit Kalilauge. Das ganze Gefäss steht in Wasser, das die Zimmerwärme hat. Es zeigte sich, dass ein in dem Wasser und ein im Gefäss angebrachtes Thermometer nach höchstens 3 Minuten gleichen Stand annahmen, und das Thermometer im Wasser blieb während des Versuchs unverändert. Der Inhalt des Gefässes wurde durch Wiegen desselben mit und ohne Wasser bestimmt (zu 880 cc).

Nach dem Einleiten des Gases wird zunächst der Hahn am Ableitungsrohr geschlossen, dann, nachdem das Wasser und Gas gleich warm geworden sind, der eine Hahn etwas geöffnet, um den äussern und innern Druck gleich gross zu machen. Dann werden einige Tropfen Kalilauge in das Gefäss eingelassen, bis nach und nach keine Verschluckung von Kohlensäure mehr eintritt. Hierauf wird soviel Kalilauge zugelassen, dass der im Gefäss verminderte Druck wieder dem äussern gleich wird. Die verschluckte Kohlensäure ist dann durch Kalilauge ersetzt und das Volumen derselben kann an der Pipette abgelesen werden.

Die Bestimmungen mit dieser Herrichtung gaben sehr befriedigende Werthe. (Pogg. Ann. 125, 75).

Notiz über den Phosphorsäure-Aethyläther. Von *H. Limpricht.* Der Phosphorsäure-Aether wurde durch vorsichtigen Zusatz von Phosphoroxychlorid zu einer mit wasserfreiem Aether verdünnten Lösung von Natrium-

äthylat ($3C_2H_5NaO + POCl_3 = 3NaCl + P(C_2H_5)_3O_4$), Abfiltriren vom Chlorkalium und Verdunsten des Aethers dargestellt, und durch Destillation gereinigt. Er ist eine wasserhelle, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, löslich in Wasser, Weingeist und Aether, siedet bei 215° und hat bei 12° das spec. Gew. 1,072. Von Wasser wird er sehr langsam zersetzt. Der Verf. hat sich durch Wiederholung der Versuche überzeugt, dass der von Clermont aus phosphorsaurem Silber mit Jodäthyl und der von Vögeli durch Erhitzen des diäthylphosphorsauren Blei's erhaltene Phosphorsäure-Aether ebenfalls unter gewöhnlichem Luftdruck unverändert bei 215° siedet. (Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 347).

Ueber die leicht schmelzbaren Cadmiumlegirungen. Von *Carl* Ritter *v. Hauer.* Wood hat gefunden, dass durch hinzufügen von wenig Cadmium zu den leicht schmelzbaren Gemischen von Zinn, Blei und Wismuth der Schmelzpunkt noch bedeutend herabgedrückt wird. Da die von Wood und später von Lipowitz angegebenen Mischungsverhältnisse einem einfachen Aequivalentverhältniss nahe liegen, hat der Verf. solche Legirungen wirklich nach bestimmten Aequivalentverhältnissen eingeschmolzen und Schmelzpunkt und Dichte derselben bestimmt. Das spec. Gewicht und das der Berechnung zu Grunde gelegte Atomgewicht der Metalle war: Cd = 8,572 — 56, Sn 7,265 — 58, Pb 11,350 — 103,7, Bi 9,708 — 210.

Aequiv. Verhält.	Spec. Gew. Gefund.	Spec. Gew. Berechn.	Differenz	Schmelzpunkt.
Cd Sn Pb Bi	9,765	9,624	+ 0,141	68,°5 C.
$Cd\ Sn_2Pb_2Bi_2$	9,784	9,698	+ 0,086	68,°5 C.
$Cd_3Sn_4Pb_4Bi_4$	9,725	9,666	+ 0,059	67,°5 C.
$Cd_4Sn_5Pb_8Bi_8$	9,685	9,652	+ 0,033	65,°5 C.

Es findet hiermit eine Contraction der Metalle statt, aber mit der geringsten Contraction ist der niedrigste Schmelzpunkt verbunden. Alle diese Legierungen bleiben noch unter dem eigentlichen Schmelzpunkt breiartig und erstarren erst einige Grade niedriger. Den Schmelzpunkt einer Legirung von 3 Gew. Th. Cd, 4Sn, 8Pb und 15 Bi fand der Verf. bei 70° und nicht wie Lipowitz bei 60°, den Schmelzpunkt von 2 Gew. Th. Cd, 3 Sn, 11 Pb und 16 Bi bei 76,5°. Wenn der Legierung von V. Rose 8—10 Proc. Cd hinzugefügt werden, sinkt der Schmelzpunkt auf 75°. Wird in derselben Legierung Blei durch Cadmium ersetzt, so ändert sich ihr Schmelzpunkt nicht. Eine Legierung von 50 Th. Schnelloth ($PbSn_3$) und 50 Th. Bi wird bei 92—93° flüssig. Der Verf. hat noch den Schmelzpunkt folgender Legirungen bestimmt:

Mischungsverh.	Spec. Gewicht Gefund.	Spec. Gewicht Berechn.	Differenz	Schmelzp.
1) 1 Cd, 6 Pb, 7 Bi	10,529	10,330	+ 0,199	88°
2) $Cd\ Bi_2Pb_3$	10,563	10,275	+ 0,288	89°5
3) $Cd_2Bi_4Pb_7$	10,732	10,341	+ 0,391	95°

Legierung 1) ist nach Gewichtstheilen dargestellt und dieselbe Legierung, für welche Wood den Schmelzpunkt 82° fand. Leg. 2) u. 3) sind genau nach Aequivalentverhältnissen dargestellt. (Journ. f. pr. Ch. 94, 436).

Ueber die Bestimmung der Werthigkeit der Grundstoffe von *H. Hübner.* Man hat von verschiedener und sehr gewichtiger Seite her für die Ver-

doppelung der Atomgewichte des Sauerstoffs, Schwefels, u. s. w., das Gesetz über die Verbindungsverhältnisse der Gase nicht als hauptsächlich beweisend anerkannt, sondern für nöthig gehalten chemische Umsetzungsbeweise hinzuzufügen und hat diese für stichhaltiger gehalten[1]. Ich kann mich dieser Anschauungsweise nicht anschliessen und da ich meine Ansicht nirgend vollständig ausgesprochen gefunden habe und sie wohl einige nicht gebräuchliche Ableitungen enthält, erlaube ich mir hier die Uebersichtlichkeit und Einfachheit anzudeuten, die sich zu ergeben scheint bei einer vollständigen Unterordnung der chemischen Betrachtungen unter das sehr wohl begründete Dampfverbindungsgesetz. Dies Gesetz ist freilich in aller Strenge vorzugsweise nur für viele gasförmige Grundstoffe untersucht, aber die vorliegenden Versuche scheinen mir dafür zu sprechen, dass alle Grundstoffe gehörig hoch über ihren Siedepunkt erhitzt dem Gesetz folgen werden. Zunächst scheint mir dies Gesetz, die Gase *vereinigen sich in einfachen Räumen* (1 : 1; 1 : 2; 1 : 3 u. s. w.) nicht nur zu sagen, dass hier 1. das Eigengewicht (spc. Gw.) und Atomgewicht *für eine gemeinsame Einheit* (H.) *gleich ist*, sondern da die Grundstoffgasräume, bei Bildung von Verbindungen die ihre *kleinste* in Verbindung eingehende Menge enthalten, mögen sie sich 1 : 1 oder 1 : 2 u. s. w. vereinigen, sich stets zu 2 Gasräumen der Verbindung umsetzen, sagt das Gesetz: 2. *das kleinste in eine Verbindung eintretende Eigengewicht oder Atomgewicht eines Grundstoffs ist halb so gross als im freien Zustand*, weil eben das eine Grundstoffvolumen, welches vor der Verbindung vorhanden war, sich auf 2 Volumen der Verbindung vertheilt hat. Da endlich bei Verbindung der Gase entweder a) keine Verdichtung eintritt oder b) Verdichtung um so viel Raumtheile als von einem Grundstoff mehr Volumen als vom andren verbraucht sind, so zeigt dies 3. *dass die Grundstoffgasräume ungleiche Werthe in Bezug auf Verbindung untereinander haben* und dieser Umstand liefert ein Maass für die gegenseitige Werthigkeit (Aequivalenz) derselben.

Diesem Gesetz hat man 2 Deutungen untergelegt: 1. kann es sagen, in gleichen Räumen gasförmiger Grundstoffe sind gleich viel chemisch verbindbare Stoffeinheiten, chemische Atome und zwar (wohl ziemlich allgemein im wahren Gaszustand) je 2 gleichartige untereinander verbunden, von denen sich ungleichartige 1 : 1 oder 1 : 2 u. s. w. ersetzen können. Oder 2. die je 2 verbundnen gleichartigen Atome sind verschwindend klein und ihre Abstände von einander haben für verschiedene Grundstoffe verschiedene Grössen, die sich wie 1 : 1, 1 : 2 u. s. w. verhalten und die Stoffe vereinigen sich immer im Verhältniss 1 : 1[2].

---

1) Bei der chemischen Umsetzung, scheint mir, hat man's stets mit Summen von Stoffeinheiten zu thuen, deren Anzahl unbekannt ist, daher die Stoffeinheit nicht erkannt werden kann. Aus demselben Grunde ist es mir ferner wunderbar, dass viele Chemiker den Berthelot'schen quantitativen Versuchsbeweis für die Aetherformel $\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$ anführen, obgleich dieser nicht das Atom des Aethers bestimmt, sondern nur zeigt, dass ein Theil des Alkohols (als Natriumalkoholat?) an der Zersetzung theilnimmt, ob aber die grössere, als früher erwartete, Menge Aether zu je 2 alten Atomen (C_4H_5O) sich vereinigt oder nicht, bleibt unentschieden.

2) die 2. Annahme ist vielleicht die richtigere, wenigstens glaube ich nicht dass man ihr vorhalten kann, es wäre nicht wohl denkbar, dass die dichtergelagerten Atome grössere Wärmebewegung besässen. Leitet man diese aus

Da es nicht wohl möglich scheint noch eine 3te Auslegung diesem Gesetz unterzuschieben, so müsste eine dieser Anschauungen als bewiesen angesehen werden, wenn sie allein vorhanden wäre. Diese beiden Anschauungen scheinen mir aber für die Chemie zusammenzufallen aus dem einfachen Grunde, weil die nach der 2ten Ansicht als dichtere Atomhäufungen anzusehenden Stoffe im Gaszustand (der Beobachtung nach) *niemals* in einen Zustand übergehen, in dem ihre Atome weitergelagert sind, also niemals anders als eine vielwerthige Einheit auftreten, also im chemischen Sinn, wie nach der ersten Anschauung, als Einheit als mehrwerthiges Atom. Danach scheint es mir für den jetzigen Stand der Chemie zwingend zu sein chemische Atome in der angeführten Weise anzunehmen. Und somit folgt aus den Dampfverbindungsgesetzen:

1) Atom gleich kleinstes in Verbindung gehendes Eigengewicht, (spc. G.), Mischungsgewicht.
2) Molecül gleich zweifaches Atomgewicht.
3) die Stoffe zerfallen in solche, die sich 1 : 1, andere 1 : 2 u. s. w. verbinden können.

Und zwar erkennt man die einwerthigen Stoffe (aus deren Verbindungen mit anderen leicht die übrigen Werthigkeiten bestimmt werden können) daran, dass in ihren Verbindungen aus 2 Bestandtheilen im Gaszustand niemals *nur 1 Atom* von ihnen auf *mehrere* eines anderen Grundstoffs kommt. Da sich die Atome eines mehrwerthigen Grundstoffs überhaupt nur und dann gegenseitig (der Erfahrung nach) um je paare Einheiten zu ungesättigten Verbindungen sättigen, also mindestens noch 2 einwerthige Grundstoffe zu ihrer vollständigen Sättigung aufnehmen müssen. (Z. B. $\overset{\frown}{\Theta\Theta}$ bleibt 2werth. und bildet Θ_2H_2). Nach diesen Betrachtungen scheint mir Atomigkeit oder Werthigkeit und Aequivalenz zusammen zu fallen, wenn man unter Aequivalenz nicht den besonderen Fall, der durch Verbindung untereinander abgeänderten Werthigkeit verstehen will. (Z. B. $\overset{''}{\Theta}+\overset{'}{H}$ und $\underset{H}{\Theta}$ kann 3-werthig oder verbunden einwerthig sein.)

Dieser Begriff der Werthigkeit[1]) erfährt aber folgende wesentliche Beschränkung. Es kann bekanntlich ungesättigte Verbindungen geben, wie man daran sieht, dass ein nur mit einwerthigen Grundstoffen verbundener mehrwerthiger Grundstoff unter Umständen noch mehr einwerthige Grundstoffe aufnehmen kann. Die Aequivalenz, der zu erreichende Sättigungsgrad, ist aber besonders abhängig von der Wärme; man hat zwischen verschiedenen Wärmegrenzen verschiedene Werthigkeit und zwar nimmt dieselbe mit der Wärmezunahme ab. Daher findet man Wasser gegen Chlor oder viele Salze gegen Wasser (das sie als Krystallwasser aufnehmen), Ammoniak gegen Salzsäure u.s.w. in der Kälte noch ungesättigt. Ferner kann chemische Anziehung ein Abreissen und daher ein Ungesättigtwerden be-

---

Aetherstössen ab, so werden die dichter gelagerten Atome grössere Einheiten bilden, die mehr Stösse auffangen und daher stärker gegeneinander bewegt werden und bei ungleichen Gasgemischen steht der Annahme nichts im Wege, die Bewegung gleiche sich nach und nach aus.

1) Durch die Sättigung dieser Werthigkeit mit Grundstoffen oder ungesättigten Verbindungen wird der Aufbau der Verbindungen bewirkt, deren Eigenthümlichkeiten dann wesentlich durch die chemische Gegensetzlicheit und sonstige Eigenthümlichkeit der Bestandtheile und ihrer engeren Verknüpfung innerhalb der Verbindung, bedingt zu werden scheint.

wirken. Natürlich kann auch die Werthigkeit eines Grundstoffs dadurch verdeckt werden, dass sich mehrere Atome desselben untereinander verbunden haben.

Beitrag zur qualitativen Analyse der Chinasulfate. Von Dr. *V. Schwarzer.* Dem Verf. ist es gelungen, die bisherige Ansicht, dass die Reaction, die man bei Zusatz von Chlorwasser, Ferridcyankalium und Ammon zu einer wässrigen Chinin- und Chinidin-Sulfatlösung erhält, als eine gemeinsame für beide dieser Salze angesehen werden kann, zu wiederlegen und darzuthun, dass bei gleichmässiger Behandlung dieser Salze in Chininsulfatlösungen blos rothe Färbungen entstehen, die nach einigen Minuten verschwinden, während bei Chinidinsulfatlösungen stets bleibende Niederschläge entstehen. (Anz. d. Ak. z. Wien 1865. [XIV] 91.)

Ueber das jodsaure Natron-Jodnatrium von *C. Rammelsberg.* Durch Auflösen von Jod in Natronlauge entsteht ein in sechsgliedrigen Krystallen anschiessendes Salz, dem Mitscherlich[1]) die Formel ($NaO\,JO_5 + NaJ$)+20HO, Penny[2]) ($2NaO\,JO_5 + 3NaJ$)+38HO, Marignac[3]) ($2NaO\,JO_5 + 3NaJ$)+40HO giebt). Der Verf. hat ziemlich grosse Krystalle der Verb. untersucht und fand Marignac's Formel bestätigt, glaubt aber vorläufig annehmen zu müssen, dass Mitscherlich ein anderes Salz untersucht hat.
(Pogg. Ann. 125, 147).

Gewinnung von Kali aus Feldspath. Nach Dullo (Illustrirte deutsche Gewerbezeitung) eignet sich hierzu am besten das Aufschliessen mit Chlorcalcium.

Ueber die volumetrische Bestimmung des Eisens im Blut. Von *J. Pelouse.* 100—130 Grm. Blut werden in einer Platinschale von etwa $^1/_4$ Liter Inhalt bei gelinder Hitze über freiem Feuer verkohlt. Den Rückstand übergiesst man mit etwas Salzsäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist und erwärmt. Man giebt dann noch 30—40 cc. Wasser hinzu, hebt die Flüssigkeit, sobald sie klar geworden ist, mit einer Pipette ab und giesst sie durch ein kleines Filter in einen Literkolben. Der Rückstand in der Platinschale wird zum dunkel Rothglühen erhitzt, hierauf wieder mit verd. Salzsäure und Wasser behandelt, und diese Operation so oft wiederholt, bis kein Rückstand mehr bleibt. Man verkohlt endlich noch das kleine Filter in der Platinschale, zieht die Asche mit säurehaltigem Wasser aus und giesst die klare Lösung in den Literkolben. Man wird jetzt etwa 100—150 C.C. Flüssigkeit haben, die man bis zu $^1/_2$ Liter verdünnt, und dann mit der Lösung von 1 Gr. schwefligsaurem Natron in 10 C.C. Wasser versetzt. Man erhitzt zum Sieden, erhält 3 bis 4 Min. lang die Flüssigkeit im Kochen und füllt nach dem Erkalten den Kolben bis zu 1 Liter auf. Man titrirt dann in bekannter Weise mit übermangansaurem Kali.

---

1) Pogg. Ann. 11, 162 und 17, 481. 2) Ann. Chem. Pharm. 37, 202. 3) Ann. d. Mines 5, [12] od. Archiv. d. sc. phys. et nat. 36.

Nach diesem Verfahren fand der Verf. folgenden Eisengehalt in verschiedenen Blutarten:

Eisen in 100 Gr. Blut

Mensch	Ochse	Schwein	Gans	Truthahn	Huhn	Ente	Frosch
Grm.							
0,0506	0,0480	0,0595	0,0368	0,0333	0,0357	0,0344	0,0425
0,0537	0,0504	0,0595	0,0358	0,0336		0,0342	
	0,0519	0,0592	0,0347				
	0,0540	0,0592					
	0,0537	0,0595					
	0,0547	0,0516					
	0,0541	0,0506					
	0,0542						
	0,0492	0,0554					
	0,0492	0,0540					
	0,0491	0,0544					
0,0521	0,0517	0,0563	0,0358	0,0334	0,0357	0,0343	0,0425

Vögelblut enthält also 3—4 pro Mille Eisen, das Blut der Säugethiere aber zwischen 5 und 6 p. M. (Compt. rend. 60, 880).

Löslichkeit des schwefelsauren Blei's in Wasser. Von *G. F. Rodwell.* Das schwefelsaure Blei war mit Wasser übergossen, zwei Monate lang in verschlossenen Glasflaschen bei 15° aufbewahrt worden. Die kleine Menge Glas, die sich während dieser Zeit gelöst hatte, wurde durch einen Gegenversuch bestimmt und in Abrechnung gebracht. Als Mittel 4 sehr nahe übereinstimmender Versuche, fand der Verf., dass 100 Theile Wasser von 15° 0,003155 Theile schwefelsaures Blei lösen, oder 1 Theil $PbOSO^3$ löst sich bei 15° in 31061,807 Theilen Wasser. (Chemical News N. 270, 50.)

Zur qualitativen Mineralanalyse von *Ch. L. Bloxam.* *Reduktion des Zinnoxyds durch Cyankalium.* Wendet man zu dieser Reaktion käufliches Cyankalium an, so kann durch einen *Schwefelsäuregehalt* des Letzteren, leicht das Zinn übersehen werden, da in diesem Fall neben metallischem Zinn auch Schwefelzinn entsteht. Enthält das Cyankalium nur wenig schwefelsaures Kali, so scheidet sich beim Lösen der geschmolzenen Masse in Wasser, schwarzes *Zinnsulfür* ab. Ist der Gehalt an schwefelsaurem Kali aber beträchtlich, so bildet sich *Zinnsulfid*, welches beim Uebergiessen der geschmolzenen Masse mit Wasser in Lösung geht und daraus durch Salzsäure gefällt werden kann. Reducirt man also Zinnoxyd mit käuflichem Cyankalium, so beachte man, ob sich beim Lösen der Masse in Wasser schwarzes Schwefelzinn abscheidet und ob in der Lösung gelbes Sulfid enthalten ist.

In Ermangelung von Cyankalium kann man das Zinnoxyd auch durch gelbes Blutlaugensalz reduciren. Es bildet sich hierbei eine Zinn-Eisen-Legirung, welche sich in Salzsäure löst und mit Sublimat auf Zinn geprüft werden kann.

Nachweis des Zinks. Die Prüfung auf Zink mit Kobaltsolution führt

man nach dem Verf., um sicher zu gehen, zweckmässig in folgender Weise aus: das zu untersuchende Schwefelzink wird auf dem Filter in heisser verdünnter Salpetersäure gelöst und die Lösung mit sehr wenig Kobaltsolution versetzt. Die kaum röthlich gefärbte Lösung fällt man mit wenig überschüssiger Soda, erhitzt den Niederschlag 1 oder 2 Min. lang zum Kochen, filtrirt ihn dann ab und wäscht und verbrennt ihn sammt dem Filter auf einem Platinblech. Hat man einen Ueberschuss an Kobalt möglichst vermieden, so nimmt der Rückstand eine sehr schöne hellgrüne Farbe an, die namentlich gut hervortritt, wenn man ihn mit einem Glasstabe zerdrückt.

Nachweis der Magnesia. Man beobachtet sehr oft, dass bei der Prüfung auf Magnesia, statt des bekannten pulverigen Niederschlages, ein geringer flockiger Niederschlag entsteht. Derselbe besteht, wie der Verf. gefunden hat, aus phosphorsauer Thonerde.

(Journ. of the chem. soc. [2] 8, 97.)

Ueber Reduktion in neutralen Lösungen von **Loris.** Der Verf. hat etwa 50 verschiedene Ammoniaksalze und einige Anilin-, Methylamin-, Aethylamin- und Naphtalidinsalze in wässriger Lösung mit Zink zusammengebracht und dabei beobachtet, dass sie fast alle hierbei Wasserstoff entwickeln, häufig schon bei gewöhnlicher Temperatur, am leichtesten aber bei 40° und darüber. Die entwickelte Menge Wasserstoff scheint von dem Gehalt an Säure in dem Salze abzuhängen. 1Aeq.NH_4OSO_3 (63 Gr.) lieferte z. B. mindestens 1Aeq.H (über 12 Liter). — Von den übrigen Metallen kommt das Eisen in obiger Hinsicht dem Zink am nächsten. Es wirkt ähnlich, aber schwächer auf Ammoniaksalze ein.

Die Entwickelung von H wird durch das Zusammenwirken von Zink, Eisen, Ammoniak und einem Ammoniaksalze sehr befördert. Sie ist dann fast so lebhaft wie mit verd. Schwefelsäure. In wenig Minuten lässt sich 1 Liter H erhalten und bei geringem Erwärmen wird die Entwickelung geradezu stürmisch.

Das *salpetersaure Ammoniak* weicht in seinem Verhalten gegen Zink von den anderen Ammoniaksalzen[1]) übrigens ab. Seine hinreichend verdünnte, auf 50° erwärmte Lösung entwickelt mit Zink *Stickoxydul.*

Ueber die Nachweisung der Kieselsäure. Von Prof. *C.* **Barfoed.** Die zu untersuchende Substanz wird mit 1½—2 mal so viel Kryolith oder reinem Flussspath und 4—6 mal so viel starker Schwefelsäure in einem Platintiegel gelinde erwärmt. Es entwickelt sich dann Fluorkiesel, welches durch die Bildung von Kieselsäure in einem darübergehaltenen, im Oehr eines Platindraht's befindlichen Wassertropfens erkannt wird. Oder man stellt den Platintiegel mit dem obigen Gemisch offen in einen grössern bedeckten Platintiegel, der etwas Wasser enthält, und lässt 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Beim Oeffnen findet man den Rand des kleinen Tiegels mit einer nadel- oder warzenförmigen Absetzung von Kieselsäure bekleidet. (Zeitschr. f. anal. Ch. 3. 289).

1.) Nach Ritthausen (Jahresb. 1853, 366) wird eine wässrige Salmiaklösung von Zink nicht angegriffen. B.

Ueber den Herapathit.

Von *R. Hauers.*

Die Formel, welche Herapath für die von ihm entdeckte Verbindung des Chinins mit Schwefelsäure und Jod gegeben hat, ist bekanntlich sehr wenig befriedigend, da sie den Zusammenhang dieser Verbindung mit dem Chinin nicht mehr erkennen lässt. Herr Hauers, welcher auf meine Veranlassung den Herapathit darstellte und untersuchte, hat nun gefunden, das die Zusammensetzung desselben nach dem Trocknen neben Vitriolöl, ausgedrückt werden kann durch die Formel:

$$2C^{40}N^2H^{24}O^4, 3(SO^3, HO), 3J + 3Ag.$$

Neben Vitriolöl.			Hauers.	
80C	480	39,89	39,89.	
4N	56	4,64		
54H	54	4,48	4,67	
14O	112	9,36		
$3SO^3$	120	9,96	10,01	9,98
3J	381,3	31,67	31,69	
	1203,3	100,00		

Bei 100° im Luftstrome gingen 2,48 Proc. Wasser fort, 3 Atome würden 2,24 Proc. betragen. Mit dieser Formel stimmt Herapath's Analyse der getrockneten Verbindung einigermassen überein:

Getrocknet.			Herapath.
80C	480	40,81	41,35
4N	56	4,76	
51H	51	4,34	4,70
11O	88	7,48	
$3SO^3$	120	10,19	9,77
3J	381,3	32,42	30,83
	1176,3	100,00	

Schüttelt man den Herapathit mit Wasser und metallischem Quecksilber, so wird alles Jod in Jodquecksilber verwandelt und nach dem Abfiltriren eine jodfreie Flüssigkeit erhalten. Der Herapathit enthält also keine Jodwasserstoffsäure. Demnach lassen sich die Jodbestimmungen nicht mit unterschwefligsaurem Natron ausführen, mehrfach wiederholte Versuche, bei denen die Verbindung mit überschüssigem unterschwefligsaurem Natron zersetzt und der Ueberschuss des unterschwefligsauren Salzes mit Jodlösung bestimmt wurde, ergaben wechselnde Resultate, meist nur $^2/_3$ des wirklich vorhandenen Jods, so dass es scheint, es werde statt der Tetrathionsäure hier auch Schwefelsäure gebildet.

Essigsäure scheint statt der Schwefelsäure in den Herapathit eintreten zu können, wenigstens erhielt Herr Hauers mit Chinin, Jod und Essigsäure dem Herapathit ähnliche jodhaltige Krystalle, welche er weiter zu untersuchen beabsichtigt. 20. Juli 1865.

Labor. der polyt. Schule in Hannover. Kr.

Ueber die Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von Jodäthyl und oxalsaurem Methyl.

Von *E. Frankland* und *B. F. Duppa.*

(Ann. Chem. Pharm. 135, 25.)

Eine Mischung von 2 At. Jodäthyl und 1 At. oxalsaurem Methyl wird in einen geräumigen Kolben gebracht und so viel Zink, das schon zu einer früheren Operation gedient hat, zugesetzt, dass die Flüssigkeit das Zink eben überdeckt. Man erwärmt 96 Stunden lang auf 30°—50° und übergiesst dann den inzwischen krystallinisch gewordenen Kolbeninhalt allmälig mit dem dreifachen Volumen Wasser. Bei der Destillation geht überschüssiges Jodäthyl, Alkohol und eine ätherische Verbindung über, die man durch Zusatz von mehr Wasser aus dem Destillate abscheidet. Der Aether wird abgehoben und destillirt, bis der Siedepunkt auf 100° gestiegen ist. Der Rückstand in der Retorte wird dann mit Chlorcalium versetzt, und die Flüssigkeit nach 12 Stunden abermals destillirt. Der Siedepunkt steigt sofort auf 165° und bei dieser Temperatur geht fast die ganze Menge der Flüssigkeit über. Analyse und Zersetzung dieses Körpers führen zur Formel des *leucinsauren Methyls* $C_6H_{11}(CH_3)O_3$ [1]).

Das *leucinsaure Methyl* ist eine farblose Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, der nur entfernt an den des leucinsäure Aethyläthers erinnert. Es ist sehr wenig in Wasser löslich, leicht in Alkohol und Aether. Spec. Gew. bei 16,5° = 0,9896. Dampfdichte = 4,84 (ber. = 5,03). Siedet bei 165° ohne Zersetzung. Der Aether wird schon in der Kälte durch Alkalien leicht zersetzt. Mit Baryt entsteht, neben Holzgeist, ein krystallinisches in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliches Salz, von der Formel $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$. Durch Versetzen mit Schwefelsäure und Verdunsten des Filtrats im leeren Raum, erhält man daraus die freie *Leucinsäure* in prächtigen Krystallen. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Wasser. Sie ist fettig anzufühlen und fast geruch-

---

1) C = 12, Ba = 137, Zn = 65; O = 16.

los. Sie sublimirt leicht bei 50° und langsam selbst bei gewöhnlicher Temperatur. Sie schmilzt bei 74,5°. *Leucinsaures Silber* $C_6H_{11}AgO_3$ durch Verdunsten der wässrigen Lösung im Vacuum erhalten, krystallisirt in glänzenden, seidenartigen Fasern. Bei 100° getrocknet, ist das Salz wasserfrei. Demnach scheint diese Leucinsäure nicht identisch mit derjenigen zu sein, welche bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Oxaläther entsteht. Denn das Silbersalz der Letzteren hält bei 100° noch $^1/_2$ H_2O zurück und krystallisirt in glänzenden Nadeln. Die Verf. sind mit einem eingehenderen Studium beider Säuren beschäftigt.

Ueber die Einwirkung des Zinks auf eine Mischung von oxalsaurem Aethyl mit Jodmethyl und Jodäthyl nach atomistischen Proportionen.

Von *E. Frankland* und *B. F. Duppa.*

(Ann. Ch. Pharm. 135, 36).

200 Gr. Oxaläther wurden mit den im Verhältniss der Atomgewichte stehenden Mengen Jodmethyl und Jodäthyl gemischt und mit granulirtem Zink einige Tage lang bei 35—40° digerirt, bis die aufschäumende Flüssigkeit beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Dann wurde Wasser zugegeben und destillirt. Die im Destillat, neben Weingeist und Holzgeist enthaltene Aetherart, wurde durch Schütteln mit viel Aether und nachherige Rektifikation daraus abgeschieden. Man erhielt eine ansehnliche Menge einer constant bei 165,5° siedenden Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_5H_9(C_2H_5)O_3$, gebildet nach der Gleichung:

$$C_2\left\{\begin{matrix}O\\OC_2H_5\\\hline O\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + Zn_4 + 2C_2H_5J + 2CH_3J = C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\OZnCH_3\\\hline O\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + Zn\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}\right.$$

$$+ 2ZnJ_2;\ C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\OZnCH_3\\\hline O\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + 2H_2O = C_2\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\\OH\\\hline O\\OC_2H_5\end{matrix}\right. + C_2H_5.H + ZnH_2O_2.$$

Ein Theil des Aethers scheint durch das Zinkoxydhydrat zersetzt zu werden. Aus dem, nach dem Abdestilliren des ätherartigen Produktes bleibenden Rückstand, wird stets eine merkliche Menge des Zinksalzes der neu entstehenden Säure erhalten.

Der *Aethyläther der Aethomethoxalsäure*, wie die Verf. die neue Aetherart bezeichnen, ist eine farblose Flüssigkeit, von durchdringendem, dem des diäthoxalsauren Äthyls sehr ähnlichen Geruche. Der Aether ist sehr löslich in Wasser, Alkohol und Aether. Spec. Gew. bei 13° = 0,9768. Dampfdichte = 4,98 (ber. = 5,04). Der Aether wird selbst durch wässrige Lösungen der Alkalien und Baryt leicht zersetzt. Mit Baryt entsteht, neben Weingeist, *äthomethoxalsaures Baryum* $(C_5H_9O_3)_2Ba$, eine schöne strahlige, seidenglänzende, im Wasser sehr leicht lösliche Masse. Die freie *Aethomethoxalsäure* $C_5H_{10}O_3$ ist eine weisse, krystallinische Masse, die bei 63° schmilzt, bei 100° leicht sublimirt und sich an einer kalten Fläche in prächtigen, sternartigen Gruppen vereinigt. Sie ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether; kleine Stückchen von ihr auf Wasser geworfen, drehen sich wie Kampher. Ihre Lösungen reagiren stark sauer. Das *Silbersalz* $C_5H_9AgO_3$ krystallisirt aus der wässrigen Lösung in glänzenden warzigen Massen von 1/2 Zoll Durchmesser. Es ist in Wasser ziemlich löslich.

Untersuchungen über die Säuren der Acrylreihe. — I. Uebergang der Milchsäurereihe in die Acrylreihe.

Von *E. Frankland* und *B. F. Duppa.*

(Journ. of the chem. soc. [2]. 3, 133.)

Einwirkung von Phosphorchlorür auf Leucinsäure- (Diäthoxalsäure-) Aether. Versetzt man Leucinsäure-Aether allmälig mit Phosphorchlorür, so tritt eine lebhafte Wärmeentwicklung ein und es entweichen Ströme von Salzsäure. Die Reaktion ist jedoch erst nach mehrstündigem Erhitzen vollständig, indem zugleich viel rother Phosphor ausgeschieden wird. Sobald die Salzsäureentwicklung nachgelassen hat, destillirt man den Retorteninhalt zur Trockne und vermischt das Destillat vorsichtig mit Wasser. Es scheidet sich auf dem Wasser eine ätherische Schicht ab, die man wiederholt mit Wasser und dann mit verdünnter Sodalösung wäscht. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Rektificiren geht die Hauptmenge bei 165° über. Die Analysen dieser Flüssigkeit, welche die Verf. *Aethylcrotonsäure-Aether* nennen, führten zur Formel $C_8H_{14}O_2.(=C_8H_{16}O_3-H_2O)$.

$$3\left\{\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}C_2H_5\\C_2H_5\\OH\end{array}\right.\\C\left\{\begin{array}{l}O\\OC_2H_5\end{array}\right.\end{array}\right. + PCl_3 = 3\left\{\begin{array}{l}C\left\{\begin{array}{l}C_2H_5\\C_2H_4\end{array}\right.\\C\left\{\begin{array}{l}O\\OC_2H_5\end{array}\right.\end{array}\right. + P(OH)_3 + 3HCl.$$

Der *Aethylcrotonsäure-Aether* ist eine farblose Flüssigkeit von brennendem Geschmack und sehr durchdringendem Geruch, der zugleich an Pfeffermünzöl und Pilze erinnert. Er ist fast unlöslich in Wasser, ertheilt demselben aber in hohem Grade seinen Geruch und Geschmack. Spec. Gew. = 0,9203 bei 13°. Er wird an der Luft nicht verändert und durch Wasser nicht zersetzt. Er siedet ohne Zersetzung bei 165°. Dampfdichte bei 190° gef. = 4,83, berech. = 4,90. Alkoholisches Kali zerlegt den Aether in Weingeist und in Aethylcrotonsäure. Versetzt man die alkalische Lösung mit Wasser, verdampft zur Trockne und destillirt den Rückstand mit Schwefelsäure, so geht ein öliger, bald erstarrender Körper über. Dieser prachtvoll krystallisirende Körper wird zwischen Fliesspapier ausgepresst und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Er ist specifisch leichter als Wasser. Die Analysen führten zur Formel $C_6H_{10}O_2$.

Die *Aethylcrotonsäure* krystallisirt nach dem Schmelzen in grossen, glänzenden, quadratischen Prismen, die bei 39,5° schmelzen und einen Geruch haben, welcher etwas an den eines Gemenges von Pyrogallussäure und Benzoesäure erinnert. Die Säure sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur, sie ist sehr löslich in Aether und Alkohol, aber nur wenig in Wasser. Ihre wässrige Lösung reagirt sehr sauer und neutralisirt die stärksten Basen. Die Salze der Aethylcrotonsäure zersetzen sich beim Abdampfen unter Abscheidung basischer Salze. Das *Kalium-, Natrium-* u. *Bariumsalz* sind seifenartig und schwimmen auf Wasser. Das *Silbersalz* $C_6H_9AgO_2$ ist ein weisser, krystallinischer Niederschlag. Aus Wasser umkrystallisirt bildet es kleine Blättchen, die sich am Licht und bei 100° nur wenig färben. Die wässrige Lösung des Salzes verliert selbst beim Verdunsten im Vacuum etwas Säure. — Das *Kupfersalz* $(C_6H_9O_2)_2Cu$ [1]) ist ein schöner blaugrüner Niederschlag. Er verliert beim Kochen mit Wasser leicht etwas Säure. — Das *Bleisalz* $(C_6H_9O_2)_2Pb$ [1]) ist ein glänzender käsiger Niederschlag, in Wasser vollkommen unlöslich

Einwirkung von Kalihydrat auf Aethylcrotonsäure. Erhitzt man Aethylcrotonsäure mit einem grossen Ueberschuss an Kalihydrat auf etwa 180°, so entweicht viel Wasserstoff und der Rückstand liefert bei der Destillation mit Schwefelsäure ein Gemenge von *Buttersäure* und *Essigsäure*, welche durch fraktionnirte Fällung getrennt werden können.

$$C_6H_{10}O_2 + 2KHO = C_4H_7KO_2 + C_2H_3KO_2 + H_2.$$

Einwirkung von PCl_3 auf Aethomethoxalsäures Aethyl. Die Reaktion verläuft genau so, wie die eben beschriebene. Man erhält *methylcrotonsaures Aethyl* $C_5H_7(C_2H_5)O_2$, eine bei 156° siedende,

1) Cu = 63,5, Pb = 207, Ba = 137, C = 12; O = 16.

farblose Flüssigkeit von unerträglichem, an faule Pilze erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack. Sie ist leichter als Wasser, fast unlöslich in Wasser, in jedem Verhältniss löslich in Alkohol und Aether. Durch alkoholisches Kali wird der Aether in der Siedehitze leicht zerlegt in Weingeist und äthylcrotonsaures Kalium. Wird die wässrige Lösung des Letzteren mit Schwefelsäure destillirt, so erhält man prachtvoll krystallisirte *Methylcrotonsäure* im Destillat. Diese Säure schmilzt bei 62° und krystallisirt beim Erkalten in prachtvollen Nadeln. Sie ist im Wasser leichter löslich als die Aethylcrotonsäure, hat denselben, nur etwas schwächeren Geruch wie diese, und stimmt in ihrem Verhalten vollkommen mit Letzterer überein. Das *Baryumsalz* $(C_5H_7O_2)_2Ba$ ist in Wasser sehr leicht löslich und nur schwer krystallisirt zu erhalten. — Das *Silbersalz* $C_5H_7AgO_2$ ist ein weisser, pulveriger Niederschlag, schwärzt sich etwas am Licht und löst sich sehr wenig in Wasser. — Mit Kalihydrat erhitzt, zerfällt die Methylcrotonsäure in *Essigsäure* und *Propionsäure*.

Einwirkung von PCl_3 auf Dimethoxalsaures Aethyl. Dimethoxalsaurer Aether wird in derselben Weise mit einem Ueberschuss von PCl_3 behandelt, wie oben angegeben. Man erhält auch hier wieder einen flüssigen, nach faulen Pilzen riechenden Aether, den die Verf. *Methylacrylsäure-Aether* $C_4H_5(C_2H_5)O_2$ nennen. Er wird durch alkoholisches Kali leicht in Weingeist und methylacrylsaures Kali gespalten. Letzteres krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in schönen Blättern. Mit Schwefelsäure destillirt liefert es die freie *Methylacrylsäure.* Diese Säure ist ölig, in Wasser löslich, von schwachem, an Pyrogallussäure erinnerndem Geruch. Sie reagirt stark sauer, ihre Salze verlieren beim Abdampfen Säure. Das *Silbersalz* $C_4H_5AgO_2$ ist ein weisser Niederschlag, wenig in Wasser löslich und ziemlich lichtbeständig. — Das *Baryumsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung trocknet zu einem Gummi ein. — Das *Kupfersalz* ist, abweichend vom isomeren crotonsauren Kupfer, in Wasser ziemlich löslich. — Mit Kalihydrat erhitzt, zerfällt die Methylacrylsäure in *Propionsäure* und *Ameisensäure.* Die Ameisensäure haben die Verf. unter den Zersetzungsprodukten nicht auffinden können, aber offenbar nur, weil diese Säure durch die Wirkung des Kalis gleich weiter zu Kohlensäure oxydirt wurde. Die Verf. fanden in der That, dass wenn sie Ameisensäure auf die gleiche Weise mit Kalihydrat erhitzten, diese Säure unter Wasserstoffentwickelung in Kohlensäure überging. Die Bildung von Oxalsäure haben die Verf. bei dieser Reaktion nicht beobachtet. —

Einwirkung von PCl_3 auf Milchsäure-Aether. Phosphorchlorür wirkt noch lebhafter auf Milchsäure-Aether ein, als auf die oben genannten Aether. Im Destillat erhält man aber bei 144° sieden-

den *Chlorpropionsäure-Aether*, wie es scheint identisch mit dem früher von Würtz erhaltenen Körper

$$3C_3H_5(C_2H_5)O_3 + PCl_3 = 3C_3H_4Cl(C_2H_5)O_2 + PH_3O_3.$$

Phosphorsäure-Anhydrid scheint wie Phosphorchlorür auf die Aether der Milchsäurereihe einzuwirken. So wird Diäthoxalsäure-Aether durch wasserfreie Phosphorsäure in Aethylcrotonsäure-Aether verwandelt. Wahrscheinlich wird sich auf gleiche Weise der Milchsäure-Aether in Acrylsäure-Aether umwandeln lassen.

Die Formeln der Acrylsäuren drücken die Verf. in folgender Weise aus:

$$C_2\left\{\begin{array}{l} H \\ CH_2 \\ \hline O \\ OH \end{array}\right. \qquad C_2\left\{\begin{array}{l} H \\ C_2H_4 \\ \hline O \\ OH \end{array}\right. \qquad C_2\left\{\begin{array}{l} H \\ C_3H_6 \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$$

Acrylsäure — Crotonsäure — Angelikasäure.

Die oben beschriebenen synthetisch dargestellten Säuren erhalten dann die rationellen Formeln:

$$C_2\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ \hline O \\ OH \end{array}\right. \qquad C_2\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_4 \\ \hline O \\ OH \end{array}\right. \qquad C_2\left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_4 \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$$

Methyl-Acrylsäure — Methyl-Crotonsäure — Aethyl-Crotonsäure.

Es ergiebt sich aus diesen Formeln, dass es nur *eine* Acrylsäure geben kann, aber *zwei* Crotonsäuren, *drei* Angelikasäuren.... *sechszehn* Oelsäuren.

$$\underbrace{C_2\left\{\begin{array}{l} H \\ C_2H_4 \\ \hline O \\ OH \end{array}\right. \quad C_2\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.}_{\text{Crotonsäure}}, \quad \underbrace{C_2\left\{\begin{array}{l} H \\ C_3H_6 \\ \hline O \\ OH \end{array}\right. \quad C_2\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ C_2H_4 \\ \hline O \\ OH \end{array}\right. \quad C_2\left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ CH_2 \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.}_{\text{Angelikasäure}} \quad \text{u. s. w.}$$

Die Isomerie der oben beschriebenen Methyl-Acrylsäuren mit der Crotonsäure, ebenso die der Methylcrotonsäure mit Angelikasäure und die der Aethylcrotonsäure mit Brenzterebinsäure, lassen sich durch obige rationelle Formeln erklären.

Die Beziehung der Acrylreihe zur Fettsäurereihe ergiebt sich aus den Formeln:

$$C_2\left\{\begin{array}{l} H_3 \\ \hline O \\ OH \end{array}\right. \qquad C_2\left\{\begin{array}{l} H \\ CH_2 \\ \hline O \\ OH \end{array}\right., \qquad C_2\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ H_2 \\ \hline O \\ OH \end{array}\right. \qquad C_2\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \\ \hline O \\ OH \end{array}\right.$$

Essigsäure — Acrylsäure, — Propionsäure — Methylacrylsäure.

Es ist daher wahrscheinlich, dass sich z. B. *Crotonsäure-Aether*

wird darstellen lassen, durch Einwirkung von *Aethylenbromid* auf *Dinatrium-Essigäther*: [1])

$$C_2\begin{cases}H\\Na_2\\\overline{O}\\OC_2H_5\end{cases} + C_2H_4Br_2 = C_2\begin{cases}H\\C_2H_4\\\overline{O}\\OC_2H_5\end{cases} + 2NaBr.$$

Offenbar wird es auch eine Säurereihe geben, in welcher die H_3 der Essigsäure durch ein drei werthiges Radikal vertreten sind: [2])

$$C_2\begin{cases}CH\\\overline{O}\\OH\end{cases}$$

Die Verf. setzen ihre Untersuchungen an Aethern anderer Säuren, deren Basicität geringer als ihre Atomicität ist, wie Weinsäure und Aepfelsäure, fort.

Ueber einige Salze des Thalliumoxyds.

Von *J. E. Willm.*

(Ann. chim. phys. [4.] 5, 65.)

Die Salze, welche das Thallium*oxyd* TlO_3 bildet, sind sehr unbeständig. Sie werden durch Wasser und durch Erhitzen zersetzt, Die löslichen Verbindungen können nur in stark sauren Flüssigkeiten gelöst werden. Versetzt man eine solche Lösung mit Wasser, so trübt sie sich durch Ausscheidung von Thalliumoxyd und ist genug Wasser zugesetzt worden, so ist überhaupt kein Thallium mehr in Lösung. *Die Thalliumoxydsalze* werden, bei Gegenwart von *Weinsäure,* durch *Ammoniak* nicht gefällt. — *Rhodankalium* fällt einen dunkelgrauen, wie gefälltes Jod aussehenden Niederschlag; ist die Thalliumoxydlösung nur schwach sauer, so ist der Niederschlag gelb und in siedendem Wasser löslich. Die Flüssigkeit enthält dann nur Oxydulsalz. — *Oxalsäure* fällt schweres, weisses Oxydsalz. — *Phosphorsäure* fällt weisses, gelatinöses $PTlO_8$. — *Arsensäure* giebt einen sehr gelatinösen gelben Niederschlag. *Chromsaures Kali* erzeugt keinen Niederschlag [1]). —

---

1) Diese Zeitschr. Heft 13, 396.

2) Hierher würden *Sorbinsäure* $C_6H_8O_2$, und Leinölsäure $C_{16}H_{28}O_2$ zu rechnen sein. (?) B.

1) Hebberling (Ann. Ch. Pharm. 134, 22) hat das Gegentheil beobachtet. B.

Die Niederschläge, welche durch Säuren gebildet werden, scheinen in einem Ueberschuss dieser Säuren noch weniger löslich zu sein. Daher treten die genannten Reactionen mit den Alkalisalzen dieser Säuren zuweilen nicht hervor. Selbst *Schwefelsäure* erzeugt in der Lösung des schwefelsauren Thalliumoxyds einen starken, weissen Niederschlag, der wie es scheint, dieselbe Zusammensetzung hat, wie das in Lösung befindliche Salz.

Schwefelsaures Thalliumoxyd. Man löst Thalliumoxyd in mässig starker Schwefelsäure unter Erwärmen. Unterbricht man die Operation in einem bestimmten Augenblick, so scheiden sich beim Erkalten feine weisse Krystallnadeln aus. Die hiervon abgegossene Flüssigkeit setzt nach einigen Tagen durchsichtige, prismatische Krystalle ab, vermischt mit einem amorphen Pulver. Die letzte Mutterlauge endlich, giebt auf Zusatz von Schwefelsäure einen dicken Niederschlag, der sich leicht auswaschen lässt, sobald man nur wenig Waschwasser auf einmal aufgiesst. — Alle diese schwefelsauren Salze schmelzen beim Erhitzen zu einer halbflüssigen gelben Masse, unter gleichzeitigem Verlust von Schwefelsäure und Sauerstoff und Bildung von Oxydulsalz.

Die verschiedenen Sulfate enthalten meist Oxydulsalz beigemengt und sind daher schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Für das in Prismen krystallisirende Salz fand der Verf. z. B. die wenig wahrscheinliche Formel $3TlO_3.5S_2O_6.HO + 2TlO.S_2O_6 + 24HO$. Das in Nadeln krystallisirende Salz verwitterte mit der Zeit und schien der Formel $TlO_3.S_2O_6 + 5HO$ zu entsprechen. Das weisse Salz, welches sich mit den Prismen abgesetzt hatte, wurde mit wenig Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Die Analysen stimmten wenig überein. Am wahrscheinlichsten ist die Formel $TlO_3.S_2O_6 + 3HO$. Dieselbe Zusammensetzung scheint der durch Schwefelsäure, in der Mutterlauge der früheren Salze, entstehende Niederschlag zu haben.

Kocht man schwefelsaures Thalliumoxydul mit Schwefelsäure und Bleisuperoxyd oder Baryumsuperoxyd, so wird alles Thallium in Oxydsalz verwandelt. Durch Verdunsten der filtrirten Lösung wird ein krystallinischer Körper gewonnen, den man so lange mit Wasser wäscht, bis er dadurch gebräunt wird. Man trocknet ihn hierauf im Vacuum. Die Zusammensetzung dieses Körpers wurde in mehreren Versuchen mit der Formel $2TlO_3.3S_2O_6$ übereinstimmend gefunden. *Salpetersaures Thalliumoxyd* $TlO_3.3NO_5 + 8HO$. Thalliumoxyd löst sich, sehr langsam aber vollständig, in Salpetersäure. Am besten wendet man frisch gefälltes Oxyd an. Die nöthigenfalls concentrirte Flüssigkeit scheidet mit der Zeit, oft sehr voluminöse, farblose und durchsichtige Krystalle aus. Zuweilen sind die Krystalle durch etwas Oxyd verunreinigt. Die Mutter-

lauge liefert beim Eindampfen noch mehr von den Krystallen. Letztere werden mit angesäuertem Wasser und dann mit Weingeist gewaschen und endlich im Vacuum getrocknet. — Das Salz ist sehr zerfliesslich. Es zersetzt sich äusserst leicht durch Wasser und bei Abwesenheit von Salpetersäure, schon unter 100°. *Phosphorsaures Thalliumoxyd* $TlPO^8+4HO$. Eine Lösung von salpetersaurem Thalliumoxyd wird durch Phosphorsäure nicht gefällt. Setzt man aber dem Gemenge Wasser zu, so entsteht ein sehr voluminöser, weisser und gelatinöser Niederschlag. Dieser Niederschlag ist in Wasser vollkommen unlöslich, er löst sich aber in conc. Salpetersäure und in verd. Salzsäure. Die Lösung in Salzsäure giebt auf Zusatz von Ammoniak einen grünen Niederschlag von basischem Salz. Ueberschüssiges Ammoniak scheidet aber braunes Oxyd aus. Kocht man das phosphorsaure Thalliumoxyd mit Wasser, so wird es gelb, wahrscheinlich in Folge der Bildung eines basischen Salzes. Kali zerlegt es augenblicklich. — Der oben erwähnte grüne Niederschlag hatte die Zusammensetzung $2TlO_3.PO_5+5HO$.

Arsensaures Thalliumoxyd $TlO_3.AsO_5+4HO$. Arsensäure erzeugt in der Lösung des salpetersauren Thalliumoxyds einen sehr dicken, gelatinösen, citronengelben Niederschlag. Letzterer ist unlöslich in Wasser und wird durch Kochen damit nicht verändert. Er löst sich aber in Salzsäure. Kali und Ammoniak zerlegen ihn. Er enthielt kein Oxydulsalz beigemengt.

Versetzt man eine Lösung von arsensaurem Thalliumoxyd in Salzsäure mit Ammoniak, so erhält man zunächst einen dicken, weissen krystallinischen Niederschlag, der selbst nach anhaltendem Waschen noch 0,3% NH_3 zurückhielt. Beim Trocknen wurde er gelb und schien nur arsensaures Oxydsalz mit einem anderen Wassergehalt zu sein. Im Filtrat von diesem Niederschlag fiel auf Zusatz von mehr Ammoniak erst gelbes, neutrales Salz und endlich braunes (arsensäurehaltiges?) Thalliumoxyd, in dem gleichzeitig die Flüssigkeit gelbroth wurde. Die nochmals filtrirte Flüssigkeit schied nach einigen Stunden noch mehr von dem braunen Niederschlage ab.

Essigsaures Thalliumoxyd $TlO_3.3C_4H_3O_3+3HO$. Thalliumoxyd löst sich in kochender conc. Essigsäure zu einer klaren, schwach gelben Lösung. Die decantirte Flüssigkeit lässt man freiwillig verdunsten. Hat sie eine Syrupconsistenz angenommen, so bilden sich grosse, farblose Krystalle. Es sind Tafeln, welche einem rhombischen Prisma angehören. Die Krystalle am Rande des Krystallisationsgefässes sind braun und zuweilen sogar schwarz. Manchmal beobachtet man ausserdem die Bildung von kleinen prismatischen Krystallen, vielleicht essigsaures Oxydulsalz. — Das es-

sigsaure Thalliumoxyd zersetzt sich rasch an der Luft. Es verliert Säure und wird braun. Durch Erwärmen auf 50° wird es noch rascher zerlegt und bei 100° hat man nur noch schwarzes Oxyd mit etwas Thalliumoxydul gemengt. Durch Wasser wird das Salz sofort und vollständig in Essigsäure und Thalliumoxyd zerlegt.

Oxalsaures Thalliumoxyd. $2TlO_3 + 3C_4O_6$ (?). Behandelt man in Wasser vertheiltes Thalliumoxyd mit Oxalsäure, so bildet sich sehr rasch ein krystallinisches, weisses Pulver, das in siedendem Wasser wenig oder gar nicht löslich ist. Das Salz liess sich nicht rein erhalten, es enthielt stets Oxydulsalz beigemengt. Es entsteht auch, wenn die Lösung eines Thalliumoxydsalzes mit Oxalsäure gefällt wird. Die Analysen lassen die obige Formel als wahrscheinlich erscheinen. Bei 150° ist das Salz vollständig zu Oxydulsalz reducirt.

Aus den beim Arbeiten erhaltenen Rückständen gewann der Verf. das Thallium meist in der Weise, dass er die Lösungen, nach dem Reduciren, mit Jodkalium fällte und das Jodür durch conc. Salpetersäure zerlegte. Oder er fällte das Thallium als Sulfid, kochte dieses mit conc. Schwefelsäure und verdünnte, sobald aller Schwefelwasserstoff verjagt war, mit Wasser. Man filtrirt, wäscht den Rückstand mit siedendem Wasser und fällt fremde Beimengungen durch überschüssige Soda. Im Filtrat kann dann durch Jodkalium fast reines Jodür gefällt werden, welches mit Salpetersäure behandelt, reines salpetersaures Salz liefert. —

Das metallische *Thallium* stellte der Verf. dar durch Glühen des leicht rein zu erhaltenden oxalsauren Salzes. Oder auch durch Zusammenschmelzen von Chlorthallium mit Cyankalium, oder schwarzem Fluss und Kochsalz. Man hat in letzterem Falle nur darauf zu achten, dass das angewandte Material keine Schwefelsäure enthält.

Die quantitative Bestimmung des Thalliums hat der Verf. meist durch Fällen mit Jodkalium ausgeführt. Die Bestimmung als Oxyd führte der Verf. in der Weise aus, dass er die etwas verdünnte Lösung in der Siedehitze mit *Kali* und nicht wie Werther vorschreibt[1]), mit Ammoniak, fällte. Ammoniak würde vorhandene Chlorüre lösen und bei Gegenwart von Weinsäure wird überhaupt durch Ammoniak nichts gefällt. Der Niederschlag wird mit siedendem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen. — Wenn die Abwesenheit fremder Metalle es gestattet, so kann das Thallium auch durch *neutrales chromsaures*

1) Journ. f. prkt. Chem. 91, 385.

Kali quantitativ gefällt werden. Die Thalliumlösung muss vorher durch Zusatz von Alkali neutralisirt werden. Der Niederschlag von chromsaurem Tallium wird auf einem gewogenen Filter gesammelt.

Ueber die Löslichkeit einiger Metalloxyde in schmelzenden ätzenden Alkalien.

Von *St. Meunier.*

(Compt. rend. 60, 1232).

Der Verf. hat die früher (d. Z. Heft 13, S. 394) beschriebenen Verbindungen der Metalloxyde mit Kali weiter untersucht. Die Analyse derselben bot viele Schwierigkeiten dar, da es sehr schwer hält sie ganz vom beigemengten Alkali zu befreien und die Verbindungen überdies sehr unbeständig sind. Die *violette* Verbindung des *Quecksilberoxyds* mit Kali (a. a. O., 394) wird am besten rein erhalten, wenn man nur mit kleinen Mengen von Quecksilberoxyd arbeitet. Der Körper erscheint unter dem Mikroskop in vollkommen durchsichtigen Oktaedern. Spec. Gew. = 10, 31. Er ist wasserfrei und verliert beim Glühen alles Quecksilberoxyd. Zusammensetzung: $2HgO + KO$.

Wenn man die Lösung, aus welcher der violette Körper gewonnen werden kann, nur einige Minuten lang zum Schmelzen erhitzt, so enthält sie nur noch sehr wenig von Ersterem. Wird die Masse nach dem Erkalten mit Wasser übergossen, so scheidet sich das ebenfalls früher erwähnte *grüne* Pulver ab. Dieser Körper ist amorph und wasserfrei. Die Analysen ergeben 2—5 % KO. Wahrscheinlich ist es Quecksilberoxyd vermengt mit einer bestimmten Verbindung, etwa dem obigen violetten Körper.

Der Verf. hat beobachtet, dass sich auch *Magnesia*, *Baryt*, *Strontian* und *Kalk* in geschmolzenem *Natron* leicht und noch leichter in geschmolzenem *Kali* lösen. 100 Thl. Kali lösen etwa 50 Thl. CaO oder MgO und 30 Thl. BaO oder SrO. Gewiss entstehen auch hier bestimmte chemische Verbindungen. — Sehr auffallend ist die grosse Affinität dieser Lösungen zum Sauerstoff. Es genügt eine dieser Lösungen in einer *Silber*schale zu schmelzen, um sie sehr bald silberhaltig zu machen. Beim Erkalten wird die Masse braun und beim Behandeln mit Wasser schwarz. *Kupfer* löst sich rasch als Oxyd auf und ertheilt der geschmolzenen Masse eine schöne blaue Farbe. Auch *Eisen* löst sich, obwohl nur langsam. — *Blei* in die geschmolzene Masse geworfen, schmilzt und bildet sehr bald Verbindungen von Bleioxyd mit den Erden, die

frei von Alkali zu sein scheinen. — *Zinn*, *Antimon* und *Platin* oxydiren und lösen sich rasch. — *Gold* schien unangegriffen zu bleiben.

Einige der obigen Lösungen lassen beim Erkalten einen grossen Theil des absorbirten Sauerstoffs entweichen, so dass zuweilen ein förmliches Spratzen eintritt. Sehr auffallend ist diese Erscheinung, wenn man die Lösung von 10 Grm. CaO in 20 Grm. geschmolzenen Kali's erkalten lässt. Bringt man aber in diese Lösung Kupferdrehspäne, so beobachtet man beim Erkalten nichts davon. Das Spratzen kann jedoch wieder hervorgerufen werden durch das Daraufstreuen von überschüssigem Silberoxyd. — Alle diese Thatsachen lassen sich am einfachsten erklären, wenn man in den Lösungen der Erden die Gegenwart der Hyperoxyde des Kaliums oder Natriums annimmt. Lässt man die Lösung der Magnesia in geschmolzenem Alkali an feuchter Luft stehen, so ist sie nach einigen Stunden zum Theil zerflossen, und entwickelt unter fortwährendem Brausen Sauerstoffgas. Auch in den Lösungen der Metalloxyde sind Hyperoxyde der Alkalimetalle enthalten, obgleich in geringer Menge. Andererseits besitzt das geschmolzene Kaliumsuperoxyd alle Eigenschaften der Lösungen der Erden, nur ist das Oxydationsvermögen etwas schwächer und scheint mit der Zeit erschöpft zu werden. Die heftigere Wirkung der Lösung der Erden wird wohl darin ihren Grund haben, das unter Mitwirkung des Kalkes u. s. w. das Alkalihyperoxyd immer neu gebildet wird.

Das Kaliumhyperoxyd zeigt freilich die Erscheinung des Spratzens nicht. Aber auch die Lösungen der Erden verlieren diese Eigenschaft, sobald sie kein oder wenig Silber enthalten. Silberoxydhaltiges Kali, das frei von Erden ist, spratzt nicht, demnach findet diese Erscheinung überhaupt nur statt, wenn alkalische Erden, Kaliumhyperoxyd und Silberoxyd zusammen kommen.

Beobachtungen über die Vertretbarkeit von Chlor, Jod und Wasserstoff in der Chlor- und Jodbenzoësäure.

Von *D. Cunze* und *H. Hübner*.

(Ann. Chem. u. Pharm. 135, 106.)

Die Verf. theilen diese Versuche jetzt schon mit, da der eine von ihnen an ihrer Vollendung verhindert ist, und weil sie unvollendet dadurch bemerkenswerth erscheinen, dass sie deutlich zeigen, wie sehr das Verhalten des Jods und Chlors in dieser

aromatischen Säure vom Verhalten dieser Grundstoffe z. B. in der Essigsäure abweicht[1]).

Auffällig bleibt nur, dass das Chlor im Bittermandelöl nicht schwer wie in der Benzoësäure, sondern sehr leicht H ersetzt; diese Eigenschaft erklärt sich vielleicht durch folgende Gleichung:

$$C_7H_6O + Cl_2 = C_7H_6O.Cl_2 = C_7H_5OCl + HCl,$$

für die der Umstand spricht, dass Bittermandelöl mit Brom eine an der Luft gleich zerfliessende Krystallmasse bildet.

Wenn sich schon der Einführung des Chlors in die Benzoësäure grössere Schwierigkeiten als bei den Fettsäuren entgegenstellen, so ist es natürlich noch schwerer, in ihr Jod oder CN oder $C_2H_5{}^{O}_{H}$ oder $C_2H_3O{}^{O}_{H}$ u. s. w. einzuführen. Zur Erreichung dieses Ziels bieten sich zunächst zwei Wege: entweder muss man Chlor- oder Jod-Benzoësäure mit AgCN oder KCN oder $C_2H_5{}^{O}_{Na}$ behandeln, oder nach Griess 2N durch HCN oder HCl u. s. w. zu vertauschen suchen. Mit welchem Erfolg diese Mittel anwendbar sind, soll die nachfolgende Abhandlung zeigen.

Als Ausgangspunkt diente Diazobenzoëamidobenzoësäure (abgekürzt Diazosäure); man sucht zunächst eine Cyanbenzoësäure auf dem von Griess zur Darstellung von Cl-, Br- und J-Benzoësäure mit Erfolg eingeschlagenen Wege, durch Kochen der Diazosäure mit Blausäure, darzustellen. Diese zwei Säuren wirken

---

1) Diese Verhalten erklärt sich vielleicht aus der *unvollständigen Sättigung* des verdichteten Kohlenstoffs der aromatischen Verbindungen; diese unvollständige Sättigung wird besonders durch Mitscherlich's $C_6H_6Cl_6$, aber auch durch Herrmann's Benzoleinsäure und Otto's Hydrobenzursäure u. s. w. höchst wahrscheinlich gemacht. Sie erklärt vielleicht auch die von Fittig und Tollens beobachtete Erscheinung, dass 2 Methyl in eine aromatische Verbindung für 2H oder 2Cl eingeführt, beide fester gehalten werden als CH_3 verbunden mit CH_2 als Aethyl für 1Cl eingeführt. Man darf vielleicht annehmen, dass der neu hinzutretende Kohlenstoff in den zwei Fällen verschieden viele Aequivalenzen des durch den Austritt von Cl verbindungsfähigen und ausserdem ungesättigten Kohlenstoffs des aromatischen Kerns bindet, dem gegenüber sich CH_3 wie $\overset{''}{C}H_2 + H$ und C_2H_5 wie $(\overset{''}{C}H.CH_3) + H$ oder $(\overset{''}{C}H.\overset{'}{C}H_2) + H_2$ (in welchem Fall der eine C des Aethyls immer noch stärker als der andere gebunden wird) verhalten kann. Man ist dann wenigstens für diese Fälle noch nicht unbedingt genöthigt, die Aequivalenz- oder Affinitätseinheiten in den fester untereinander verbundenen Kohlenstoffatomen, durch diese festere Verknüpfung für *stärker anziehend* (und verschieden nach der Lage ihres Angriffspunkts) als in den gelösteren Ketten zu halten, wie dies Kekulé vielleicht mit Recht schon jetzt in seiner neuesten tiefgreifenden Entwickelung seiner Ansichten anzunehmen scheint. (*Hübner.*)

in ziemlich wasserfreiem Zustande bei 100° bis 120 auf einander und bilden eine braune Lösung, aus der sich Warzen von Amidobenzoësäure (Schmelzpunkt 170°) absetzen, welche mit salpetriger Säure wieder Diazosäure geben, sich aber nicht mit CNH verbinden. Ausser dieser Säure entstanden noch braune Harze.

Bei dieser Gelegenheit wurde auch die Zersetzung starker FlH bei 100° in einem Platintiegel auf Diazosäure untersucht; diese Säuren bilden unter Entweichung von N, wie Griess schon beobachtet hat, glänzende Tafeln von Fluorammonium und kleine sehr lösliche Warzen wahrscheinlich von fluorwasserstoffsaurer Amidobenzoësäure, die bis jetzt in zu geringer Menge erhalten wurden, um sie zu untersuchen.

Ferner wurde trockenes Brom mit Aether verdünnt und Diazosäure zusammengebracht; man erhielt nach mehrtägigem Erhitzen auf 100° nicht Di-, sondern nur Mono-Brombenzoësäure.

Ebenso gab Diazosäure mit 2 Aeq. J nicht Dijodbenzoësäure oder mit einer ätherischen Lösung von JCN bei 100° nicht Cyanjodbenzoësäure oder mit C_2H_5J Aethyljodbenzoësäure, sondern stets erhielt man Jodbenzoësäure, die neben N und Harzen in gelben Warzen auftritt. Die hier entstehende Jodbenzoësäure ist der aus Diazosäure und JH dargestellten gleich, wie folgende Vergleichung zeigt, für die wir die noch fast ganz unbekannte Jodbenzoësäure (mit HJ dargestellt) und ihre Salze genauer untersucht haben und besonders mit der reichlich aus JCN und Diazosäure gebildeten Jodbenzoësäure verglichen haben.

Diese Säure $C_7H_5JO_2$ durch Papier verflüchtigt oder mit geringerem Verlust mit Wasserdampf abgetrieben schmolz bei 187° (die mit HJ dargestellte bei 186 bis 187°)[1])

Barytsalz (alle diese Salze ausser das Na-Salz sind nicht nur mit CNJ, sondern auch mit HJ dargestellt und übereinstimmend gefunden worden): bildet feine, in H_2O und Alkohol lösliche Nadeln $C_7H_4JBaO_2+2H_2O$. Kalksalz bildet aus verdünnter Lösung erhalten harte Warzen $C_7H_4JCaO_2$, aus starken Lösungen glänzende Schuppen $C_7H_4JCaO_2+H_2O$. Magnesiasalz bildet kleine, runde leichtlösliche Warzen $C_7H_4JMgO_2+2H_2O$. Natronsalz bildet vierseitige Tafeln $C_7H_4JNaO_2+H_2O$. Der Aether der Jodbenzoësäure $C_7H_4J(C_2H_5)O_2$ (mit CNJ dargestellt) ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die beim Einleiten von HCl in eine alkoholische Lösung der Säure entsteht; beim Stehen mit NH_3 schied er kein Jodbenzamid ab.

1) Die Jodbestimmungen wurden nach dem von Kekulé angegebenen Verfahren mit NaHg ausgeführt, welches, besonders wenn man zuletzt erwärmt und vor dem Ansäuern $AgNO_3$ zusetzt, *leichter* genaue Bestimmungen giebt als das Glühen mit Aetzkalk.

Mehrere Tage auf ungefähr 180° erhitzt, gab Jodbenzoësäure mit natriumfreiem Natriumalkoholat (während Chlorbenzoësäure ganz unverändert blieb) wieder Benzoësäure, die bei 120 bis 125° schmolz.

Wie hier Benzoësäure entstehen kann, ist schwer einzusehen; vielleicht ist erst Oxyäthylbenzoësäure gebildet worden und diese durch nebenbei freigewordene HJ in Benzoësäure und C_2H_5J zerlegt worden. Beim Erhitzen der Jodbenzoësäure mit $NaC_2H_3O_2$ konnten höchstens Spuren einer Zersetzung beobachtet werden. Mit NH_3 erhitzt, bildet sie Warzen von bei 167° schmelzender Amidobenzoësäure, die mit salpetriger Säure Diazosäure gab. Jodbenzoësäure tagelang mit Jodäthyl auf 120° erhitzt wirkt nicht ein; eben so wenig Jodbenzoësäure, in Aether gelöst auf AgCN bei 170°. In Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,5 gelöst und etwas erwärmt giebt sie lange rhombische Krystalle von *Nitrojodbenzoësäure*, $C_7H_4J(NO_2)O_2$ die bei 220° schmilzt.

Ihr Barytsalz bildet Warzen. $C_7H_3J(NO_2)BaO_2 + 2^1/_2H_2O$.

Mit Schwefelammonium erhält man aus dieser Nitrojodbenzoësäure Amidobenzoësäure $C_7H_4J(NH_2)O_2$ in runden gelben Warzen.

Bei der Einwirkung von trockenem Chlor auf Diazosäure in trockenem Chloroform scheint auch keine Dichlorbenzoësäure zu entstehen.

Die Verf. schliessen hieran einige Beobachtungen über Chlorbenzoësäure:

Reines Cyankalium und Chlorbenzoësäureäther, mit oder ohne Verdünnung mit Alkohol, wirken so schwer aufeinander, dass keine entschiedene Zersetzung beobachtet werden konnte.

Sehr auffällig ist, dass die Chlorbenzoësäure wie bekannt sich so sehr leicht, wohl leichter als die Benzoësäure, nitriren lässt. Eine Verbindung eines vieläquivalentigen Grundstoffs vorherrschend mit positiven Stoffen scheint durch den Eintritt eines negativen Bestandtheils für die Aufnahme negativer Bestandtheile geneigter zu werden und umgekehrt; es könnten solche Beobachtungen zur Annahme polarisirter Atome führen.

Die Nitrochlorbenzoësäure mit Schwefelammonium behandelt und dann mit HCl gefällt, giebt Chloramidobenzoësäure (Sn und HCl geben Amidobenzoësäure); diese bildet kleine hellgelbe Warzen, die ziemlich schwer in H_2O, leicht in Alkohol und Aether löslich sind.

Sie ist unter theilweiser Zersetzung flüchtig und bildet Nadelbüschel, die bei 145 bis 148° unter Bräunung schmelzen. Sie ist eine stärkere Säure als die Amidobenzoësäure, wie zu erwarten war, und fällt die aus saurer Lösung mit H_2S fällbaren Metalle und ebenfalls Eisenoxydulsalze braun, Uransalze weiss.

Durch Kochen der Chloramidobenzoësäure $C_7H_6ClNO_2$ mit den entsprechenden kohlensauren Salzen erhält man: ihr Barytsalz in runden Warzen als schwerlöslichstes und best krystallisirtes Salz unter ihren Erd- und Alkalisalzen $4C_7H_3Cl(NH_2)BaO_2 + 2^1/_2H_2O$. Ihr Kalksalz fällt aus wässeriger Lösung mit Alkohol als Krystallpulver $2(C_7H_3Cl(NH_2)CaO_2) + 1^1/_2H_2O$. Das Magnesia- und Natronsalz krystallisiren in kleinen Warzen. Ebenso das Kalisalz $C_7H_3Cl(NH_2)KO_2 + 2H_2O$. Das Bleisalz, durch Fällen von Bleizucker als krystallinischer Niederschlag erhalten, ist leicht in Essigsäure, schwer in Wasser löslich $C_7H_3Cl(NH_2)PbO_2$. Das Silbersalz $C_7H_3Cl(NH_2)AgO_2$, aus salpetersaurem Silber gefällt, bildet einen weissen, das Kupfersalz $C_7H_3Cl(NH_2)CuO_2$, aus Kupfervitriol gefällt, einen sehr schön grünen Niederschlag.

Wird Nitrochlorbenzoësäure in Alkohol gelöst und HCl eingeleitet und dann mit H_2O gefällt und gewaschen, so erhält man ein langsam krystallisirendes, nach Erdbeeren riechendes Oel $C_9H_8ClNO_4$. Die Krystalle sieden bei 282° und zersetzen sich theilweise bei der Destillation.

Dieser Aether, mit Schwefelammonium behandelt, giebt eine nach langer Zeit halbfestwerdende Verbindung, die mit salpetriger Säure in alkoholischer Lösung einen blassgelben krystallinischen Niederschlag, vielleicht von Diazoamidochlorbenzoësäureäther giebt.

Sulfoamidochlorbenzoësaurer Baryt entsteht, wenn Chloramidobenzoësäure mit starker Schwefelsäure erhitzt, dann das Gemisch verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gekocht wird. Er krystallisirt in Warzen $C_7H_2Cl(NH_2)Ba_2SO_5$.

Diazochloramidobenzoë-Amidochlorbenzoësäure entsteht, wenn in in wenig Alkohol gelöste Amidochlorbenzoësäure salpetrige Säure eingeleitet wird, als feinkrystallinisches rothgelbes Pulver $C_{14}H_9N_3Cl_2O_4$.

Eine neue Methode der Elementaranalyse.

Von *Dr. A. Ladenburg.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 1)[1]).

Die Substanz wird in einem Glaskügelchen abgewogen und dann mit reinem Schwefelsäurehydrat nebst einer bekannten überschüssigen Menge von reinem jodsauren Silber in ein Glasrohr gebracht, dieses ausgezogen und nach dem Erkalten zugeschmol-

1) Da diese Arbeit einen Auszug nicht gestattet, müssen wir uns darauf beschränken, das Princip der neuen Methode wiederzugeben und in Betreff der Einzelheiten auf die Originalabhandlung verweisen. F.

zen. Nach der Zertrümmerung des Kügelchen wird im Luftbade erhitzt, wobei die Oxydation des organischen Körpers auf Kosten des Sauerstoff's der Jodsäure vor sich geht. Die nöthige Temperatur ist von der zu analysirenden Substanz abhängig, bei den meisten Substanzen genügt ein 1 — 2stündiges Erhitzen auf 200° zur vollständigen Verbrennung. Nach dem Erkalten des Rohrs wird dasselbe gewogen. Darauf lässt man es aufblasen, entfernt die in der Schwefelsäure absorbirte Menge von Kohlensäure durch Erwärmen auf höchstens 60°, Auspumpen und Eintretenlassen von getrockneter Luft und wiegt. Der Gewichtsverlust giebt die Menge der gebildeten Kohlensäure A. Das Rohr wird dann aufgeschnitten, der Inhalt sorgfältig herausgespült, Jodkalium hinzugesetzt und das frei gemachte Jod nach Bunsen's Methode titrirt. Aus der gefundenen Menge von Jod ergiebt sich das noch vorhanden gewesene Gewicht von jodsaurem Silber, mithin auch das des reducirten, woraus man schliesslich die zur Oxydation der Substanz nöthige Menge von Sauerstoff D erhält. Den Wasserstoffgehalt h der Substanz findet man durch die Gleichung $9h = s + D - A$, in der s die zur Analyse verwendete Menge der Substanz bedeutet. Hierbei ist freilich die Wasserstoffbestimmung von der Kohlenstoffbestimmung abhängig, doch kann dies durch eine Controlle der Wasserstoffbestimmung wieder ausgeglichen werden. Zu dem Zwecke wird zuerst das leere trockne Rohr gewogen, dann Schwefelsäure hineingegossen und wieder gewogen, dann Substanz und jodsaures Silber hineingebracht und das Rohr in der Weise ausgezogen, dass das Gewicht des dabei wegfallenden Theils bestimmt werden kann. Zieht man die Summe der Gewichte von Rohr, Schwefelsäure und Glassplitter von dem Gewicht des Rohrs nach Entfernung der Kohlensäure ab, so erhält man die Summe der Gewichte von entstandenem Wasser plus AgJ und noch vorhandenem jodsauren Silber. Die Menge der letzteren ist durch die Titrirung bestimmt, man findet hier also das Gewicht des gebildeten Wassers. — Diese Methode hat den Vorzug vor der Liebig'schen, dass sie es ermöglicht, aus den gefundenen Werthen von A,D und h die Menge des in der Verbindung enthaltenen Sauerstoffs zu berechnen.

Verbindungen des Selenacichlorids mit Chlormetallen.

Von *R. Weber.*

(Pogg. Ann. 125, 325.)

Das vom Verf. aus Chlorselen und seleniger Säure [1]) erhaltene Selenacichlorid giebt beim Mischen:

1) Pogg. Ann. 108, 615.

1) Mit Zinnchlorid eine beim Erkalten aus diesem Chlorid auskrystallisirende Verb. $SnCl_2 + 2SeClO$. Die Krystalle sind weiss, halb durchsichtig, leicht schmelzbar, an der Luft zerfliesslich und in Wasser leicht löslich. Zur Analyse wurden sie in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, Se mit schwefligsaurem Ammoniak gefällt und Zinn als Schwefelzinn und Ag als AgCl bestimmt.

2) Mit Chlortitan giebt das Selenacichlorid ein gelbliches Pulver, das, nachdem es über Schwefelsäure und Kalk auf einem Ziegelsteine getrocknet war, die Zusammensetzung $TiCl_2 + 2SeClO$ zeigte. Es ist an der Luft und in der Hitze leicht zersetzbar und nicht unzersetzt löslich in Wasser. Bei der Analyse wurde durch Ammoniak, Selenigesäure und Salzsäure, von der Titansäure getrennt.

3) mit Antimonsuperchlorid giebt das Selenacichlorid weisse, schmelzbare, zerfliessliche Krystallnadeln $SbCl_5 + 2SeClO$. Die Analyse wurde wie bei der Zinnverbindung ausgeführt.

Ueber die Verbindungen des Naphtalin's mit Brom.

Von Dr. *O. Glaser.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 40.)

Monobromnaphtalin $C_{10}H_7Br$. Naphtalin wurde in Schwefelkohlenstoff gelöst, in diese Lösung allmählich die berechnete Menge Brom eingetragen, darauf im Wasserbade der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und der Rückstand mit eingesenktem Thermometer rectificirt. Farbloses, stark lichtbrechendes Oel, von 1,555 spec. Gewicht, das bei 285° siedet, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es löst Naphtalin und Jod, ohne sich damit zu verbinden. Alkoholisches Kali lässt es unverändert, Natriumamalgam verwandelt es in alkoholischer Lösung wieder in Naphtalin. Conc. Salpetersäure greift es schon in der Kälte etwas an, bei längerem Kochen damit entsteht ein gelbes leicht lösliches Harz, das Brom und Stickstoff enthält und vielleicht Bromnitronaphtalin ist[1]). Mit alkoholischem Jodkalium längere Zeit auf 250° erhitzt, zeigt es eine beginnende Umsetzung.

Dibromnaphtalin $C_{10}H_6Br_2$. Diese Verbindung, welche Laurent schon rein darstellte, wird durch directes Zusammenbringen von Naphtalin mit der nöthigen Brommenge erhalten und durch Lösen in heissem Alkohol gereinigt. Bei langsamem Erkalten der

1) Wahlforss erhielt bei gleicher Behandlung eine krystallisirte Nitroverbindung. Der Siedepunkt des Monobromnaphtalin's liegt nach W. bei 277°. Vergl. diese Zeitschr. N. F. I, 3. F.

nicht zu concentrirten Lösung krystallisiren zolllange seidenglänzende Nadeln [1]); giesst man, sobald diese sich gebildet haben, die Mutterlauge ab, so erhält man aus dieser noch geringe Mengen von β Dibromnaphtalin in warzenförmigen krystallinischen Gebilden. Die Modification α schmilzt bei 81°, erstarrt zwischen 50 und 70° wieder, ist leicht löslich in Alkohol und Aether, wird durch alkoholisches Kali nicht verändert und liefert mit Salpetersäure beim Kochen eine Nitroverbindung. Die Modification β unterscheidet sich von α durch die Art zu krystallisiren, grössere Löslichkeit in Alkohol und niedrigeren Schmelzpunkt, der bei 76° liegt.

Tribromnaphtalin $G_{10}H_5Br_3$. Bei der Bereitung von Dihydrobrom-Tetrabromnaphtalin erhält man oft ölartige Nebenproducte, in denen bei längerem Stehen sich feste Körner von Tribromnaphtalin bilden, während die begleitenden Oele ein Gemenge von $G_{10}H_5Br_3,HBr$ und $G_{10}H_4Br_4,HBr$ sind. Aus diesen kann durch Kochen mit alkoholischem Kali, Waschen mit Wasser und Destilliren Tribromnaphtalin erhalten werden. Es bildet schöne weisse, bei 75° schmelzende Nadeln, ist leicht löslich in Alkohol und Aether und wird von alkoholischem Kali nicht verändert.

Tetrabromnaphtalin $G_{10}H_4Br_4$. Gleiche Theile Brom und Dibromnaphtalin werden einige Tage bei 60—70° digerirt, dann mit Aether gewaschen und aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Es ist in Weingeist nicht merklich, in Aether schwer, in heissem Benzol leicht löslich und scheidet sich aus der letzteren Lösung fast vollständig, beim Erkalten in Nadeln ab, die von einem Puncte radial auslaufen. Es destillirt unzersetzt und wird von alkoholischem Kali nicht angegriffen. Laurent's Angabe, dass beim Erwärmen des rohen Tetrabromnaphtalin's mit der nöthigen Menge Aether in geschlossenen Glasröhren auf 100° und nachherigem langsamen Erkalten ein Gemenge von kurzen Prismen mit feinen Nadeln erhalten wird, und dass die letzteren eine isomere Modification sind, fand der Verf. bestätigt.

Pentabromnaphtalin $G_{10}H_3Br_5$ wird durch Erhitzen von circa 2 Th. Tetrabromnaphtalin mit 1 Th. Brom auf 150°, Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Benzol erhalten. Es bildet weisse krystallinische, in Alkohol und Aether unlösliche, in heissem Benzol leicht lösliche Körner, ist unzersetzt flüchtig und wird durch alkoholisches Kali nicht angegriffen. Brom verändert es auch beim längeren Erwärmen nicht. Von Salpetersäure wird es sehr schwer angegriffen, nach 2—3tägigem Kochen aber vollständig zersetzt. Unter den entstehenden Producten scheint Bromnaphtalinsäure $G_{10}H_5BrO_3$ und vielleicht auch eine Bromphtalsäure zu sein.

---

1) von α Dibromnaphtalin.

Dihydrobrom - Tetrabromnaphtalin $C_{10}H_6Br_6 = C_{10}H_4Br_4, 2HBr$. Laurent erhielt beim Behandeln von Bromnaphtalin mit Brom in verschiedenen Verhältnissen Verbindungen von den Formeln $C_{10}H_5Br_5$, $C_{10}H_6Br_6$ und $C_{10}H_5Br_7$. Der Verf. konnte bei Wiederholung der Versuche von Laurent nur die eine dieser Verbindungen erhalten. Immer entstanden ölartige Nebenprodukte und Tri- und Tetrabromnaphtalin, letztere besonders reichlich, wenn Wärme und Sonnenlicht einwirkte. Die ölartigen Körper wurden nicht analysirt, der Verf. vermuthet aber, dass sie Einfach-Bromwasserstoffverbindungen von Di-, Tri- und Tetrabromnaphtalin sind, da sie schon bei wiederholter Destillation für sich, leichter mit Kali in BrH und diese Verbindungen zerfallen. Mit überschüssigem Brom geben sie alle das Bromür $C_{10}H_6Br_6$, welches auch stets entsteht, wenn Naphtalin mit überschüssigem Brom bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung ist. Um diese Verbindung rein zu erhalten wird das Rohprodukt mit Aether gewaschen und aus Benzol krystallisirt. Es bildete farblose schön ausgebildete, starkgeschobene, rhombische Säuren, schmilzt beim Erhitzen, färbt sich gelb und zerfällt in Tetrabromnaphtalin und BrH. Starke Salpetersäure griff es beim Kochen langsam an und verwandelte es in eine gelbe, zähe, harzartige Masse während ein ölartiger Körper, wahrscheinlich Dibromdinitroform $CBr_2(NO_2)_2$, überging. In der Salpetersäure war Dibromphtalsäure gelöst, die ein in perlmutterglänzenden Schüppchen krystallisirendes Barytsalz $C_8H_2Br_2 Ba_2O_4$ gab.

Ueber Helleboreïn und Helleborin.

Von *Aug. Husemann* und *Wilh. Marmé.*

(Ann. d. Ch. u. Pharm. 135, 55.)

Die Verf. stellten aus den Wurzeln von Helleborus niger L. und Helleborus viridis L. zwei Glucoside dar, die die physiologischen Wirkungen dieser offizinellen Pflanzen bedingen.

Zur Auffindung des in grösserer Menge als das Helleborin vorkommenden Helleboreïns, hatten sie sich des zur Darstellung des Lycins [1]) in Anwendung gebrachten Verfahrens bedient. Vortheilhafter fanden sie folgende Methode. Der durch Ausfällen mit Bleiessig gereinigte und durch schwefelsaures oder phosphorsaures Natron vom überschüssigen Blei befreite wässrige Auszug, wurde stark eingedampft und dann so lange mit Gerbsäure versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Dieser wurde stark ausgepresst,

1) Ann. d. Ch. u. Ph. Suppl. 2. 383.

mit Wasser gemengt und nochmals gepresst, mit Weingeist zu einem dünnen Brei verrieben, mit einem Ueberschusse von geschlämmter Bleiglätte versetzt, und unter beständigem Umrühren auf dem Wasserbade eingetrocknet. Um zu erkennen, ob das angewandte Bleioxyd zur Zersetzung hingereicht, wurde eine kleine Menge mit Weingeist ausgekocht und das Filtrat mit Eisenchlorid geprüft. Trat noch blauschwarze Färbung ein, so musste nochmal mit Bleiglätte und wässrigem Weingeist gemischt und eingetrocknet werden. Dann wurde mit Weingeist ausgekocht und aus der concentrirten Lösung das Helleboreïn mit Aether gefällt. Durch mehrmaliges Auflösen und Fällen erhält man es ganz weiss; überlässt man eine sehr concentrirte weingeistige Lösung längere Zeit der Ruhe, so erhält man krystallinische Warzen, die an der Luft zu einem sehr hygroskopischen Pulver zerfallen. Es besitzt einen süsslichen Geschmack, löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Weingeist, ist unlöslich in reinem Aether. Durch Verdunsten seiner Lakmus schwach röthenden Lösung erhält man es als harzartige Masse, die gepulvert das hygroskopische Wasser bei 110 bis 120° verliert. Seine Zusammensetzung wurde der Formel $C_{26}H_{44}O_{15}$ entsprechend gefunden. Beim Erhitzen bis 160° bleibt es unverändert, höher erhitzt zersetzt es sich und verkohlt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit braunrother ins Violette übergehenden Farbe. Alkalien und alkalische Erden sind ohne Einwirkung. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in *Helleboretin* und *Traubenzucker* gespalten.

Das *Helleboretin* wird als dunkel veilchenblauer Niederschlag erhalten, der nach dem Trocknen bei 100° ein graugrünes, amorphes, in Wasser und Aether unlösliches, in Weingeist mit violetter Farbe, in conc. Schwefelsäure unverändert mit braunrother Farbe lösliches Pulver bildet. Es übt auf den thierischen Organismus keine ersichtliche Wirkung. Seine Zusammensetzung wurde der Formel $C_{14}H_{20}O_{3}$ entsprechend gefunden. Durch directen quantitativen Versuch wurde ermittelt, dass die Spaltung des Helleboreïns durch Säuren nach folgender Gleichung stattfinde

$$C_{26}H_{44}O_{15} = C_{14}H_{20}O_{3} + 2C_{6}H_{12}O_{6}$$

Zur Darstellung des *Helleborins* wurden die zerkleinerten Wurzeln mit Weingeist eingekocht, der Auszug stark eingedampft und mit kochendem Wasser geschüttelt, das aufschwimmende Oel entfernt und die wässrige Flüssigkeit eingedampft. Das nach dem Erkalten in Krystalldrusen sich abscheidendem *Helleborin* wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist in glänzend weissen Nadeln rein erhalten. Im trocknen Zustande ist es fast geruchlos, die weingeistige Lösung verursacht an den Lippen ein lang anhaltendes Brennen. Es ist unlöslich in kaltem

Wasser, wenig löslich in Aether, gut in kochendem Weingeist und Chloroform. Bis 250° erhitzt, bleibt es unverändert, in höherer Temperatur verkohlt es. Die geringsten Spuren von Helleborin lassen sich dadurch nachweisen, dass es von conc. Schwefelsäure *hochroth* gefärbt wird.

Seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die Formel $C_{36}H_{42}O_6$. Es ist ein stärkeres Narcoticum als das Helleborëin. Durch verdünnte Säuren und vollständiger durch concentrirte Chlorzinklösung wird es in Traubenzucker und einen harzartigen Körper das *Helleboresin* gespalten.

Das Harz wurde gepulvert, zur Entfernung des hartnäckig zurückgehaltenen Zinks mit Salzsäure ausgekocht, dann in kochendem Weingeist gelöst, und aus dieser Lösung mit Wasser als weisser Niederschlag gefällt, der nach dem Trocknen ein grauweisses, geschmackloses, in Wasser unlösliches, in Aether wenig, in kochendem Weingeist gut lösliches Pulver bildet. Auf 140—150° erhitzt, zersetzt es sich. Aus den Resultaten der Analyse berechnet sich die Formel $C_{30}H_{38}O_4$. Die Spaltung des Helleborin erfolgt demnach nach der Gleichung

$$C_{36}H_{42}O_6 + 4H_2O = C_{30}H_{38}O_4 + C_6H_{12}O_6$$

Die von Bastick, Giese und Vauquelin als Helleborin beschriebenen Substanzen waren nicht chemisch reine Körper.

Ueber die Amidovaleriansäure.

Vorläufige Mittheilung.

Von *Rudolph Fittig.*

Bei der Untersuchung über die chemischen Bestandtheile einiger Drüsensäfte erhielt Gorup-Besanez (Ann. d. Ch. u. Ph. 98,15) aus der Bauchspeicheldrüse des Ochsen neben Leucin eine mit diesem homologe Verbindung, das *Butalanin* $C_5H_{11}NO_2$, welche indess schwierig vollständig zu reinigen war und deshalb nur unvollständig untersucht wurde. Um die Frage zu entscheiden, ob dieses Butalanin identisch mit der Amidovaleriansäure sei, hat Herr John Clark auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung die letztere aus der Monobromvaleriansäure dargestellt und genauer untersucht. — Cahours (Ann. d. Ch. u. Ph. Suppl. II, 78) beschreibt die Monobromvaleriansäure als eine flüssige, bei 226—230° ohne merkliche Zersetzung siedende Verbindung. Wir haben uns lange Zeit vergeblich bemüht, eine Säure mit diesen Eigenschaften zu erhalten. Die Einwirkung des Broms auf die Vale-

riansäure findet bei 120—130° rasch und vollständig statt; unterwirft man aber das Produkt, nach der Entfernung der Bromwasserstoffsäure durch einen trocknen Kohlensäurestrom, der Destillation, so beginnt schon unter 200° eine starke Entwicklung von Bromwasserstoff und der grösste Theil der Säure zersetzt sich unter Abscheidung von Kohle. Wir haben den Versuch 4—5 mal wiederholt, aber immer dasselbe ungünstige Resultat erhalten. Unter gewöhnlichem Luftdruck lässt sich die Bromvaleriansäure jedenfalls nicht unzersetzt destilliren. Zur Darstellung der Amidovaleriansäure bedarf es aber keiner völligen Reinigung der gebromten Säure. Wir erhitzten gleiche Molec. Valeriansäure und Brom in zugeschmolzenen Röhren, bis die Farbe des Brom's verschwunden war, befreiten das Produkt durch einen Kohlensäurestrom von Bromwasserstoff und erhitzten es mit überschüssigem, ganz concentrirtem, wässrigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden im Wasserbade. Nachdem darauf der Ueberschuss von Ammoniak ausgetrieben war, wurde die Flüssigkeit so lange mit Bleioxydhydrat digerirt, als noch Ammoniak entwich, dann filtrirt, mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und zur Trockne verdunstet. Es blieb ein braungefärbter Rückstand, der nach dem Waschen mit einem Gemisch von Alkohol und Aether blendend weisse Amidovaleriansäure hinterliess, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus vielem siedenden Alkohol vollständig gereinigt werden konnte. Sie krystallisirt aus Alkohol in völlig farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen, ist in Wasser leicht, in heissem Alkohol schwer löslich, in kaltem Alkohol und in Aether so gut wie unlöslich. Im Allgemeinen stimmen diese Eigenschaften mit den von Gorup-Besanez für das Butalanin angegebenen überein, aber die letztere Verbindung schmilzt beim Erhitzen, während unsere Amidovaleriansäure sich, ohne vorher zu schmelzen, fast unzersetzt sublimiren lässt. Nur ein sehr geringer Theil spaltet sich dabei in Kohlensäure und Butylamin, auch erhielten wir sie aus der alkoholischen Lösung stets in Blättchen, nicht in Prismen.

Die Amidovaleriansäure verbindet sich leicht mit Säuren und mit Basen zu charakterisirten Verbindungen. Das *salzsaure* Salz ist ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, beim Verdunsten über Schwefelsäure bleibt zuerst eine syrupdicke Lösung, die nach einiger Zeit zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Im Aether ist das Salz unlöslich. Das *salpetersaure* Salz krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in farblosen, feinen Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, aber nicht zerfliesslich, in Aether dagegen unlöslich sind und beim Erhitzen sich unter schwacher Verpuffung und Entwicklung rother Dämpfe zersetzen. Die *Silberverbindung* ist in Wasser ziemlich

leicht löslich und krystallisirt daraus in glänzenden Blättchen. Die *Kupferverbindung* scheidet sich beim Vermischen ziemlich concentrirter, warmer Lösungen von Amidosäure und essigsaurem Kupfer sofort in kleinen violettblauen glänzenden Schüppchen aus. Bei Anwendung verdünnterer Lösungen beginnt die Abscheidung erst beim Erwärmen oder nach längerem Stehen. Aus der wässrigen Lösung des Salzes wird das Kupfer durch Natronlauge vollständig gefällt. —

Die *Valerolactinsäure* $Є_5H_{10}Θ_3$ erhält man leicht durch Erhitzen der Bromvaleriansäure mit Silberoxyd und Wasser. Das Barytsalz ist im Wasser sehr leicht löslich, das Zinksalz ist wenig löslich und scheidet sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung in der Wärme in sehr voluminösen Krystallmassen ab. Die freie Säure scheint aus einer sehr concentrirten Lösung zu krystallisiren.

Ueber Amidodracylsäure und Amidobenzoësäure.

Von *P. Geitner* u. *F. Beilstein*.

Dibrom-Amidodracylsäure. Versetzt man eine *saure* Lösung der Amidodracylsäure mit Bromwasser, so erhält man einen dicken flockigen Niederschlag. Sobald die Flüssigkeit durch überschüssiges Brom gelb gefärbt ist, filtrirt man den Niederschlag ab, befreit ihn vom beigemengten *Tribromanilin* durch Lösen in Ammoniak, und fällt die Lösung durch Salzsäure. Nach dem Trocknen wird dieser Niederschlag in siedendem Alkohol gelöst, woraus beim Erkalten glänzende Krystallnadeln von *Dibrom-Amidodracylsäure* $Є_7H_3Br_2(NH_2)Θ_2$ anschiessen. Dieser Körper ist in Wasser unlöslich, löst sich aber in siedendem Alkohol. Durch den Eintritt von Brom sind die basischen Eigenschaften der Amidodracylsäure aufgehoben, der Körper verbindet sich nur mit Basen. Von seinen Salzen führen wir das *Natriumsalz* $Є_7H_4NaBr_2NΘ_2 + 5H_2Θ$ an. Es krystallisirt in schönen, seideglänzenden Nadeln, das *Ammoniumsalz* bildet büschelförmig vereinigte Nadeln. Das *Baryumsalz* $Є_7H_4Ba Br_2NΘ_2 + 2H_2Θ$ ist in kaltem Wasser nur wenig löslich. Das *Calciumsalz* $Є_7H_4CaBr_2NΘ_2 + 3H_2Θ$ ist in Wasser leicht löslich. Noch löslicher ist das *Magnesiumsalz*. Das *Zink-*, *Kupfer-* und *Silbersalz* sind flockige, unlösliche Niederschläge.

Behandelt man Dibrom-Amidodracylsäure mit Natriumamalgam, so geht sie sehr leicht wieder in Amidodracylsäure über. Leitet man durch eine kochende alkoholische Lösung von Dibrom-Amidodracylsäure einen Strom von salpetriger Säure, so wird Erstere

sehr leicht zersetzt. Verdampft man die alkoholische Flüssigkeit zur Trockne und reinigt den Rückstand durch wiederholtes Umsublimiren, so erhält man blendend weisse Krystallnadeln von *Dibromdracylsäure* $C_7H_4Br_2O_2$. Das *Natriumsalz* dieser Säure krystallisirt in feinen, weissen Nadeln. Das *Calciumsalz* ist in Wasser wenig löslich.

Tribrom - Amidobenzoësäure $C_7H_2Br_3(NH_2)O_2$. Behandelt man eine saure Lösung von Amidobenzoësäure mit Bromwasser, wie oben von der Amidodracylsäure angegeben, so erhält man sofort eine dreifach gebromte Säure. Sie lässt sich aus siedendem Wasser umkrystallisiren und bildet dann glänzend weisse Krystallnadeln. Ihr *Natriumsalz* $C_7H_3NaBr_3NO_2 + 8H_2O$ krystallisirt in schönen, farblosen Tafeln. Das *Baryumsalz* $C_7H_3BaBr_3NO_2 + 3H_2O$ bildet silberglänzende Blättchen.

Aus den Mutterlaugen von der Darstellung der Tribrom-Amidobenzoësäure scheidet sich ein schön rothes Oxydationsprodukt aus. Offenbar derselbe Körper entsteht, neben *Bromanil* $C_6Br_4O_2$, wenn man die Tribromsäure mit Brom und Wasser in einem zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Wendet man aber in letzterem Falle trockenes Brom an, so entsteht ein anderer Körper, wahrscheinlich *Tetrabrom-Amidobenzoësäure.*

Salpetrige Säure scheint auf Tribromamidobenzoesäure in alkoholischer Lösung nur schwierig einzuwirken. In wässriger Lösung tritt leicht Zersetzung ein.

Löst man die Tribromsäure in rauchender Salpetersäure und erhitzt die Lösung zum Kochen, so scheiden sich beim Verdünnen mit Wasser weisse Krystallnadeln von *salpetersaurer Tribrom-Diazobenzoësäure* $C_7HBr_3N_2O_2.NHO_3$ aus. Der Körper ist in Wasser äusserst leicht löslich, durch conc. Salpetersäure wird er daraus gefällt. Er zersetzt kohlensaure Salze mit Brausen. Ebenso braust er beim Uebergiessen mit Ammoniak. Er färbt sich am Lichte sehr rasch roth. Durch Natriumamalgam wird ihm alles Brom entzogen. Ueber seine weiteren Eigenschaften, so wie über die Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf *Dibrom - Amidodracylsäure* und *Tribromanilin* werden wir später berichten.

Rauchende Salpetersäure wirkt mit grosser Heftigkeit auf *Amidobenzoësäure* ein. Erhitzt man die Lösung, so erhält man, nach Beendigung der stürmischen Reaktion, Krystalle der von Griess entdeckten *Trinitrooxybenzoësäure* $C_7H_3(NO_2)_3O_3$. Sie lässt sich am besten durch Lösen in conc. Salpetersäure in grossen, dicken Krystallen erhalten. — Verfährt man mit *Amidodracylsäure* in gleicher Weise, so erhält man nur *Pikrinsäure.*

Ueber die fabrikmässige Darstellung der Phtalsäure und der Chloroxynaphtalinsäure.

Von *P.* und *E. Depouilly.*

(Bull. de soc. chim. Juill. 1865, 10).

Die Verf. behandeln das Naphtalin mit Salzsäure und chlorsaurem Kali in der Kälte. Auf diese Weise gelingt es eine grosse Quantität Chlor durch eine einzige Operation mit dem Naphtalin zu verbinden und viel Naphtalinbichlorür $C_{10}H_8Cl_4$ und Chlornaphtalinbichlorür $C_{10}H_7Cl_5$ neben einer geringen Quantität von Naphtalinchlorür $C_{10}H_8Cl_2$ zu erhalten. Letzteres und andere ölige Chlorüre lassen sich durch Auspressen und durch Lösungsmittel entfernen. Das Gemenge von Naphtalin- und Chlornaphtalinbichlorür wird von Salpetersäure im Wasserbade angegriffen, das Naphtalinbichlorür wird in Phtalsäure und der grösste Theil des Chlornaphtalinbichlorürs in Chloroxynaphtylchlorür verwandelt. Aus der abgeschiedenen Masse kann die Phtalsäure mit heissem Wasser ausgezogen und auf die früher (diese Zeitschr. N. F. I, 525) beschriebene Weise in Benzoësäure verwandelt werden. Der in Wasser unlösliche Theil wird mit wässrigem kaustischem Alkali behandelt, die Lösung des gebildeten chloroxynaphtalinsauren Alkali's filtrirt und daraus mit Säuren unreine Chloroxynaphtalinsäure gefällt. Um sie zu reinigen wird das neutrale Natronsalz mit der hinreichenden Menge Alaun behandelt um eine die Säure verunreinigende, braun färbende Substanz zu fällen. Aus der davon abfiltrirten Lösung scheiden Mineralsäuren die Chloroxynaphtalinsäure als ein strohgelbes krystallinisches Pulver ab. Sie sublimirt in schönen Nadeln, ist wenig löslich in kaltem Wasser, mehr in heissem, leicht in Alkohol, Aether und Benzol. Conc. Schwe-Schwefelsäure löst sie, aber auf Zusatz von Wasser wird sie unverändert wieder abgeschieden. Sie ist eine starke Säure, zersetzt die essigsauren Alkalien und ist deshalb in diesen leicht löslich. Mit anorganischen und organischen Basen liefert sie verschieden gefärbte Salze. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser, weniger in einem Ueberschusse von Alkali, leichter bei Gegenwart von Essigsäure. Sie sind dunkelroth, ihre Lösungen blutroth. Das Kalksalz scheidet sich aus siedender Lösung in seidenartigen, goldgelben, in kaltem Wasser wenig löslichen Krystallen ab. Das Barytsalz ist schön orangefarben und wenig löslich. Das Thonerdesalz ist dunkelroth, das Eisensalz fast schwarz, das Kupfersalz lebhaft roth, das Zink- und Cadmiumsalz braunroth, das Bleisalz orangegelb (couleur capucine), das Nickel- und Cobaltsalz granatfarbig, das Quecksilbersalz lebhaft roth. Das Anilinsalz ist schön roth, das

Rosanilinsalz grün, löslich in Wasser mit kirschrother Farbe. Diese Salze werden in der Malerei, Druckerei und Färberei angewandt. Die Chloroxynaphtalinsäure färbt Wolle ohne Beizmittel intensiv roth, mit andern Farben gemischt, giebt sie verschiedene Nüancen.

Ueber die Farbstoffe des Krapp's.

Von *P. Schützenberger.*

(Bull. de soc. chim. Juill. 1865, 12).

Der Verf. vervollständigt seine früheren Mittheilungen (s. diese Zeitschr. N. F. I, 414). Das Pseudorpurpurin $C_{20}H_{12}O_9$ und der orangerothe Farbstoff $C_{20}H_{16}O_9$ (Purpurinhydrat) gehen bei der Sublimation unter Abscheidung von Kohle in Purpurin über, dasselbe findet mit geringerem Verluste beim Erhitzen mit Alkohol auf 180—200^0 statt. Das Purpurin, Pseudopurpurin und Purpurinhydrat färben die Beizen ähnlich wie das Alizarin, die Thonerdebeize wird mehr röthlich ohne blauen Reflex. Die mit Purpurin und Purpurinhydrat erhaltenen Farben widerstehen sehr gut dem Kochen mit Seife, während die mit Pseudopurpurin erhaltene dabei fast vollständig verschwindet. — Die gelbe, in Alkohol und Benzol leicht lösliche Substanz sublimirt fast ohne Zersetzung und entsteht auch durch Reduction des Purpurins, Pseudopurpurin's und des Purpurinhydrat's, wenn diese in verschlossenen Gefässen mit Jodphosphor und Wasser auf 180^0 erhitzt oder mit einem alkalischen Reductionsmittel behandelt werden. So verliert eine siedende Lösung von rothem Purpurin in kaustischem Natron auf Zusatz der nöthigen Menge Zinnsalz sehr bald die dunkelrothe Farbe und wird orange. Die gelbe Substanz kann dann durch überschüssige Salzsäure gefällt und durch Sublimation oder Krystallisation aus Alkohol gereinigt werden. Durch die Analyse wurde die früher ausgesprochene Vermuthung, dass diese Substanz mit dem Alizarin isomerisch sei, bestätigt gefunden.

Krystallisirte Verbindungen des Purpurin's mit Natron und Kali erhält man durch Vermischen einer alkoholischen Purpurinlösung mit alkoholischem Natron oder Kali und Hinzufügen von Aether. Die Verbindungen scheiden sich dann fast vollständig in feinen, fast schwarzen Nadeln ab. Beim Erhitzen dieser Krystalle mit Alkohol und Jodäthyl auf 150^0 erhielt der Verf. das *Aethyl-Purpurin* $C_{20}H_{11}(C_2H_5)O_7$, welches rothe in siedendem Alkohol wenig lösliche krystallinische Körner bildet.

Auf Zusatz von Salzsäure zu einer frisch bereiteten ammo-

niakalischen Purpurinlösung scheidet sich der Farbstoff unverändert in orangegelben Flocken ab, aber wenn die Lösung nur einen Tag gestanden hat oder in verschlossenen Gefässen auf 100⁰ erhitzt worden ist, giebt Salzsäure einen tief violetten Niederschlag, der beim Erhitzen mit Natronlauge Ammoniak entwickelt und demnach ein Amid ist. Die Analyse ergab die Formel $C_{20}H_{13}NO_6$ ($= C_{20}H_{12}O_7 + NH_3 - H_2O$). Das *Purpuramid* ist löslich in siedendem Alkohol mit tief violettrother Farbe und krystallisirt daraus beim Verdunsten in Krystallen, die denen des Murexid's ähnlich sind. Es färbt Wolle und Seide ohne Beizmittel amaranthroth. Das Purpuramid entspricht dem Alizaramid.

In Betreff des Alizarin's verwirft der Verf. die Formel von Bolley (diese Zeitschr. Jahrg. 7, 180) da seine Analysen scharf mit der allgemein angenommenen Formel $C_{10}H_6O_3$ übereinstimmen. Die nahen Beziehungen zwischen Alizarin und Purpurin lassen es ihm aber passend erscheinen, diese Formel zu verdoppeln. Es unterscheidet sich dann von dem Purpurin nur durch den Mindergehalt von O. Der Verf. hat auf dieselbe Weise wie aus dem Purpurin auch aus dem Alizarin eine krystallisirte Natron- und Aethylverbindung ($C_{20}H_{10}(C_2H_5)_2O_6$) dargestellt.

Vorläufige Mittheilung über Bromoelsäure.

Von *Overbeck.*

Auf Veranlassung des Herrn Dr. Baeyer nahm ich die Arbeit von Dr. Burg[1]) über Bromoelsäure, Bromelaidinsäure und Oxyoelsäure wieder auf, in der Hoffnung durch weitere Untersuchung dieser Säuren etwas zur Aufklärung, resp. Feststellung der Beziehungen der Oelsäure und Elaidinsäure zu einander beitragen zu können.

Zunächst kann ich die Resultate des Dr. Burg im Allgemeinen bestätigen; nur in der Zusammensetzung der Bromoelsäure hat sich derselbe geirrt. Diese Säure ist nicht ein Substitutionsprodukt der Oelsäure, der Art, dass sich zwei Moleküle derselben zusammenlagern und in diesem verdoppelten Molekül drei Atome Wasserstoff durch Brom vertreten werden, also $C_{36}H_{65}Br_3O_4$, sondern es findet eine einfache Addition von zwei Aeq. Brom zu Oelsäure statt; es entsteht die Verbindung $C_{18}H_{34}Br_2O_2$. Diess geht untrüglich aus folgenden Versuchen und Analysen hervor.

I. 74 Grm. Oelsäure nahmen 48 Grm. Brom,

1) dessen Inaugural-Dissertation.

II. 8 Grm. Oelsäure nahmen 5 Grm. Brom bis zur bleibenden Braunfärbung auf.

Die Analysen des Additionsproduktes führten zur Formel $C_{18}H_{34}Br_2O_2$.

	berechnet	gefunden	
Br =	36,20%,	36,12%,	36,23%.

Also muss die Bromoelsäure die Zusammensetzung $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ haben. — Dieser Beweis ist gewiss entscheidender, als Bestimmungen des Kohlenstoff- und Wasserstoff-Gehaltes, wo der Unterschied für die beiden Formeln $C_{18}H_{32}Br_2O_2$ und $C_{18}H_{34}Br_2O_2$ im Wasserstoffgehalt 0,43%, im Kohlenstoffgehalt nur 0,22% ist.

Es findet bei der Darstellung der Bromoelsäure, besonders gegen Ende der Reaktion, wohl eine Bromwasserstoffentwicklung statt, dieselbe steht aber in keinem Verhältnisse zur Menge des Bromwasserstoffes, welcher sich entwickeln müsste, wenn 2 Aeq. Wasserstoff als Bromwasserstoff austräten. Es scheint vielmehr diese Bromwasserstoffentwicklung die Folge einer tiefer greifenden Einwirkung des Broms auf einen kleinen Theil der Oelsäure zu sein.

Die Bromoelsäure ist eine hellgelbe, syrupdicke Flüssigkeit von angenehmen Geruch. Sie ist schwerer wie Wasser, in Alkohol und Aether löslich. Ihre Salze sind zähe, schmierige Körper, zur Analyse sehr schlecht geeignet.

In Betreff der Oxyoelsäure $C_{18}H_{34}O_3$ hat sich Dr. Burg insofern getäuscht, als die beim Kochen der Bromoelsäure mit Silberoxyd und Wasser entstehende Flüssigkeit, aus welcher sich beim Stehen langsam weisse Körnchen absetzen, nicht Eine reine Säure ist, sondern ein Gemenge von 2 Säuren, einer flüssigen und einer festen, welche sich leicht trennen lassen, da das Barytsalz der festen Säure sich nicht in Aether löst, während das andere Salz leicht darin auflöslich ist. Ich habe noch nicht vollständige Gewissheit über die Zusammensetzung dieser beiden Säuren.

Erhitzt man Bromoelsäure mehrere (8—10) Stunden mit alkoholischer Kalilauge auf 100°, so scheidet sich Bromkalium aus, und beim Zersetzen der klaren Lösung mit verdünnter Schwefelsäure erhält man eine feste Säure, welche beim Umkrystallisiren aus (verd.) Alkohol in langen, starken, glänzenden Nadeln anschiesst. Diese Säure, welche ich *Stearolsäure* nennen will, besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_2$. Ihr Schmelzpunkt liegt zwischen 48° und 49°. Die Salze derselben sind grösstentheils schön krystallinisch.

Barytsalz $= C_{18}H_{31}BaO_2$
Kalksalz $= C_{18}H_{31}CaO_2 + aq.$
Silbersalz $= C_{18}H_{31}AgO_2$.

Das *Ammoniaksalz* krystallisirt aus wässriger Lösung in grossen rhombischen Tafeln. Das Natronsalz kann auch in Krystallen erhalten werden. Die Säure sowohl wie ihre Salze zeigen grosse Beständigkeit.

Brom wirkt auf diese Säure genau so ein, wie auf Oelsäure, vielleicht noch energischer, da die Vereinigung selbst bei Gegenwart von Wasser rasch vor sich geht, was bei der Oelsäure nicht der Fall ist. — Die Bromstearolsäure ist eine syrupdicke, klare ungefärbte Flüssigkeit. Ob durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf diese Verbindung $C_{18}H_{32}Br_2O_2$, wieder eine Säure entsteht, welche 2 At. Wasserstoff weniger enthält als die Stearolsäure, kann ich noch nicht mit Bestimmtheit sagen. Es ist aber um so mehr anzunehmen, als schon in der Kälte eine Einwirkung stattfindet. Jedoch lässt sich beim längeren Erhitzen auf 100° noch keine vollständige Zersetzung erzielen.

Ich behalte mir die weitere Untersuchung der Stearolsäure, der beiden Oxysäuren, sowie die Prüfung des Verhaltens der Bromelaidinsäure nach denselben Richtungen hin vor.

Ueber eine zweckmässige Art der Sauerstoffdarstellung. Von ***Th. Fleitmann.*** Eine conc. Lösung von Chlorkalk zerfällt beim Erwärmen mit einer Spur von frisch bereitetem feuchtem Kobalthyperoxyd (Nickelhyperoxyd wirkt ähnlich, nur weniger energisch) vollständig in Chlorcalcium u. Sauerstoff, und letzterer entweicht bei 70—80° in einem ganz regelmässigem Strome unter leichtem Aufschäumen der Flüssigkeit. Der Verf. hat sich durch eine grosse Anzahl von Titrirungsversuchen überzeugt, dass der Sauerstoffgehalt des Kobalthyperoxyds ein schwankender ist und glaubt, die obige Zersetzung sei so zu erklären, dass ein niederes Hyperoxyd dem unterchlorigsauren Kalk fortwährend Sauerstoff entzieht, in ein höheres Oxyd übergeht und hierauf wieder in Sauerstoff und das niedere Oxyd zerfällt. Nach den Angaben von Geuther (diese Zeitschr N. F. 1, 89.) könnte man auch annehmen, dass sich zuerst ein unterchlorigsaures Kobalthyperoxyd bildet und dieses in Sauerstoff und Kobaltchlorür zerfällt u. s. w. Dieselbe Menge Hyperoxyd kann stets wieder zur Zersetzung von neuen Quantitäten Chlorkalk dienen, die erforderliche Menge überhaupt ist höchst gering, $^1/_8$—$^1/_{10}$ Proc. genügt. Anstatt des Hyperoxyds kann man aber auch eben so gut einige Tropfen irgend eines löslichen Kobaltsalzes hinzusetzen, da sich hieraus sofort eine entsprechende Menge Hyperoxyd bildet. Die Chlorkalklösung muss klar sein, eine milchige Lösung geräth derartig in's Schäumen, dass ein Uebersteigen unvermeidlich ist. (Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 64).

Ueber die Einwirkung von Kalihydrat auf Kobaltoxydullösungen. Von Dr. ***Ad. Remelé.*** Eine wässrige Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul giebt mit Kalilauge bekanntlich einen gelatinösen blauen Niederschlag von basischem Salz, welches an der Luft olivengrün wird, bei Luftabschluss aber allmälig in blassrothes Oxydulhydrat übergeht. Aus der

heissen Lösung fällt erwärmte Kalilösung sofort röthliches Oxydulhydrat. Wesentlich anders verhält sich eine weingeistige Lösung des Salzes. Bei einer Temperatur von 60—80° fällt Kalilauge daraus sofort pulverförmiges dunkelbraunes Sesquioxydhydrat, bei niedrigerer Temperatur entstehen missfarbige Niederschläge, die aber auch in wenigen Minuten in Oxydhydrat übergehen. Diese Oxydation ist sehr auffällig, da Alkohol im Allgemeinen den höhern Oxydationen hindernd entgegentritt. Der Verf. glaubt, dass eine Reaction zwischen dem Alkohol und der Salpetersäure, die unter dem Einfluss einer gelinden Wärme leichter von Statten geht, bei der Bildung des fraglichen Niederschlags thätig sei. Wird eine wässrige Lösung des Sulfats in der Wärme durch Kali gefällt, so bleibt der Niederschlag beim Erhitzen mit einer grossen Quantität Alkohol unverändert.

Das aus der alkoholischen Lösung des Nitrats gefällte Nickeloxydulhydrat wird auch bei sehr langem Erhitzen mit Alkohol durchaus nicht höher oxydirt. Der Verf. gründet auf dieses verschiedene Verhalten eine Methode, das Kobalt neben Nickel massanalytisch zu bestimmen. Die salpetersaure Lösung der beiden Metalle wird mit Alkohol versetzt, auf 70—80° erhitzt, mit warmer Kalilauge gefällt und eine Stunde unter Ersetzung des verdunstenden Alkohols gekocht. Der mit siedendem Wasser durch Decantiren gewaschene Niederschlag wird dann mit Salzsäure erwärmt, das sich entwickelnde Chlor in Jodkaliumlösung aufgefangen und das freigemachte Jod nach Bunsen's Verfahren bestimmt.

Ferner macht der Verf. darauf aufmerksam, dass die bei Anwesenheit von Salpetersäure und Alkohol ausgeführte Fällung des Kobalts auch bei der gewöhnlichen Analyse grosse Vortheile bietet, da das Oxydhydrat feinkörnig ist und sich sehr leicht vollständig auswaschen lässt. Man kann das Hydrat selbst wägen, nachdem es bei 100° getrocknet ist: es entspricht dann der Formel Co_2O_3+2HO, oder man kann das Kobalt in metallischem Zustande wägen. (Zeitschr. f. anal. Ch. 3, 313).

Ueber das Verhalten der Kobaltoxydul- und -oxydlösung zu Ferro- und Ferricyankalium. Von Dr. *Ad. Remelé.* 1) *Salzsaure-Kobaltoxydullösung.* Ferrocyankalium erzeugt einen graugrünen Niederschlag, dessen Farbe beim Kochen an Intensität zunimmt und bei wiederholtem Aufkochen unter freiem Luftzutritt dem Berlinerblau vollkommen ähnlich wird. In der Kälte findet dieser Uebergang ebenfalls, aber langsam statt. — Ferricyankalium erzeugt einen braunrothen Niederschlag, der langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch beim Kochen schön dunkelgrün wird. — 2) *Salzsaure Kobaltoxydlösung.* Ferrocyankalium giebt einen schmutzigblauen Niederschlag, der nach sehr kurzem Kochen dunkelblau wird und dann in Bezug auf Glanz und die Energie der Nüance in Nichts dem Berlinerblau nachsteht und ebenso entschieden färbende Kraft besitzt. Bei dieser Reaktion muss ein zu grosser Ueberschuss von Ferrocyankalium vermieden werden, weil der schmutzigblaue Niederschlag dadurch graugrün wird. Ferricyankalium wirkt ebenso wie auf die Oxydullösung. 3) *Essigsaure Kobaltoxydullösung.* Die Reaktionen sind im Allgemeinen wie in der salzsauren Lösung, sie treten nur nicht so bestimmt auf, namentlich wird der Niederschlag beim Kochen auch nicht annähernd so blau, wie bei Anwesenheit von Salzsäure. (Zeitschr. f. anal. Ch. 3, 319).

Ueber Trennung des Toluidin's vom Anilin. Von Dr. *R. Brimmeyr.* Aus dem käuflichen — Anilin, welches indess nicht weniger als 10 Proc. Toluidin enthalten darf, wenn man ein sicheres Resultat erhalten will — wird durch 2 malige fractionirte Destillation der zwischen 195 und 205° siedende Theil abgeschieden und dieser mit einem halben Theil Oxalsäure und 4 Theilen Wasser bis zur vollständigen Lösung des oben aufschwimmenden Anilins zum Kochen erhitzt. Erscheint die Flüssigkeit klar, so lässt man sie bis auf 80° C. unter fortwährendem Rühren erkalten, decantirt rasch von dem am Boden ausgeschiedenen oxalsauren Toluidin ab und presst schnell aus. Den Presskuchen zersetzt man durch Kochen mit ammoniakhaltigem Wasser, dem man so viel Alkohol zusetzt, als gerade zu einer klaren Lösung hinreicht. Beim Erkalten scheidet sich das Toluidin in grossen farblosen Blättern aus. (Dingler's Polytechn. Journ. 176, 461).

Zur Metamorphose des Senföls. Von Dr. *C. Oeser.* Senföl wurde in weingeistiger Lösung mehrere Tage in Berührung mit Zink und Salzsäure gelassen. Es entwickelte sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, welches neben Wasserstoff und Schwefelwasserstoff auch Kohlensäure enthielt. Die saure Flüssigkeit lieferte, nachdem durch Destillation der Weingeist und Spuren von unzersetztem Senföl entfernt waren, beim Uebersättigen mit Kalilauge ein stark alkalisches Destillat, welches mit Salzsäure angesäuert, beim Verdunsten zuerst Salmiak und dann ein zerfliessliches in Nadeln krystallisirendes Salz lieferte. Dieses wurde durch Behandlung mit starkem Alkohol möglichst vom Salmiak getrennt und dann mit conc. Kalilauge und Stücken von festem Kalihydrat destillirt, wodurch eine flüssige organische Base erhalten wurde, die identisch mit dem von Cahours und Hoffmann gleichzeitig mit andern Basen erhaltenen Allylamin C_3H_7N war. Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, riecht penetrant ammoniakalisch, entfernt lauchartig, bewirkt Niesen und Thränen der Augen, siedet constant bei 58°, hat bei 15° das spec. Gewicht 0,864, brennt mit leuchtender Flamme, mischt sich unter Erwärmung in jedem Verhältniss mit Wasser, reagirt stark alkalisch und fällt die Metallsalze. Das neutrale schwefelsaure Salz bildet luftbeständige, federartige Krystallaggregate. Das Platindoppelsalz $C_3H_7N,HCl,PtCl_2$ krystallisirt in orangegelben, lamellär ausgebildeten, monoklinometrischen, sehr zerbrechlichen Prismen.

(Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 7).

Ueber ein Zersetzungsprodukt des Thiofurfol's. Von *H. Schwanert.* Beim Erhitzen von nicht zu grossen Quantitäten Thiofurfols entweichen Schwefelwasserstoff, Wasser, wenig braungelbes Oel und bei steigender Temperatur sammelt sich im Retortenhalse die schon von Cahours beschriebene, in langen farblosen Nadeln krystallisirende Substanz an, während viel Kohle zurückbleibt. In Betreff der Eigenschaften der Krystalle fand der Verf. Cahours' Angaben bestätigt, sie schmelzen bei 98° und lösen sich in 51 Th. Weingeist bei 19°, ihre Zusammensetzung lässt sich aber besser durch die Formel C_5H_4O als durch Cahours' Formel $C_9H_8O_2$ ausdrücken. Dieselben Krystalle entstehen auch beim Erhitzen des Thiofurfols mit Kalihydrat. Der Verf. ist geneigt, sie für das 2 atomige Radical des Thiofurfols $C_5H_4O \} S$ zu halten, welches auch im Furfuramid

$(C_5H_4O)_3N_2$ anzunehmen ist, allein alle Versuche, die fragliche Substanz mit einer anderen zu verbinden, oder sie zu zersetzen, haben so wenig Erfolg gehabt, dass sie zur Bestätigung dieser Annahme nicht dienen können. (Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 61.)

Ueber Vorkommen und Bestimmung von Ammoniak und Salpetersäure in den Pflanzen. Von Dr. *A. Hosäus.* Um neue Anhaltspuncte für die Entscheidung der Frage zu gewinnen, ob die Salpetersäure als ausschliessliche Quelle des Stickstoffs in den Pflanzen anzusehen und das Ammoniak, wie Knop behauptet, bei der Ernährung der Pflanzen überflüssig sei, hat der Verf. in einer grossen Anzahl sehr verschiedener Pflanzentheile das Ammoniak und die Salpetersäure quantitativ bestimmt. Das Ammoniak wurde durch alkoholische Kalilösung ausgetrieben und in titrirter Schwefelfelsäure aufgefangen, und die Salpetersäure darauf nach der von Siewert angegebenen Weise mit Eisen- und Zinkfeile in Ammoniak übergeführt und als solches bestimmt. Der Verf. hat sich durch Vorversuche überzeugt, dass diese Bestimmungsmethode sehr genaue Resultate liefert. — In allen untersuchten Pflanzen und Pflanzentheilen ergaben diese Bestimmungen die Gegenwart des Ammoniak's. Der Verf. schliesst daraus, dass das Ammoniak unter die den Pflanzen durchaus nothwendigen und unentbehrlichen Stoffe zu zählen sei. Auch die Salpetersäure erwies sich als sehr verbreitet, sie kommt in Begleitung des Ammoniaks bald mehr bald weniger vorherrschend, in den meisten Pflanzen vor. Gegen die von Knop aufgestellte Behauptung aber, dass die Salpetersäure zur Pflanzenernährung völlig unentbehrlich sei, spricht sehr bestimmt die durch die Versuche des Verf.'s festgestellte Thatsache, dass in den untersuchten Liliaceen und Irideen gar keine Salpetersäure vorhanden ist.

(Archiv d. Pharmacie 122, 198 aus der Zeitschr. f. Landwirthsch. 1864).

Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf das Blut. Von *F. Hoppe-Seyler.* Bekanntlich erhält das defibrinirte Blut durch SH-gas eine eigenthümlich-schmutziggrünliche Färbung, aber selbst andauerndes Einleiten von SH-gas hebt die Absorptionsstreifen des Blutes nicht auf. Es erscheint dagegen ein neuer Absorptionsstreif im Roth, welcher bei weiterer Verdünnung mit Wasser früher verschwindet, als die dem Haematoglobulin eigenthümlichen Absorptionsstreifen. Die schmutzige Färbung tritt nur ein, wenn das Blut Sauerstoff enthält, zugleich wird Schwefel abgeschieden. Das Haematoglobulin wird durch Schwefelwasserstoff allein nicht verändert, durch SH und O zugleich wird es aber allmählich zerstört.

Daraus folgt; 1) dass der im Blute enthaltene O auf das SH-gas als Ozon einwirkt; 2) ergiebt sich aus dem Verhalten des Offeien Blutes gegen SH die Richtigkeit der Ansicht Cl. Bernard's, dass nämlich SH-gas nur giftig wirke, wenn es in den arteriellen Blutstrom gelange, dass dagegen der in die Venen injicirte SH durch die Lungen ohne Schaden ausgeschieden werden könne; 3) hebt das eingeathmete SH-gas nicht allein durch Inbeschlagnahme des arteriellen O die Ernährung der Organe mit diesem wichtigsten Stoffe auf, sondern kann durch den ausgeschiedenen Schwefel ausserdem noch Verstopfungen der Capillaren in verschiedenen Organen erzeugen; 4) ergiebt sich, dass bei der Oxydation des SH auch das Haematoglobulin allmählich zerstört wird. Das Arsenwasserstoffgas scheint sich vollständig ebenso zu verhalten, wie SH.

Tübingen, 8. Juni 1863.

Ueber die Constitution der Chromverbindungen. Von *J. A. Wanklyn.* Man hat das *Eisen*, und also auch das *Chrom*, abwechselnd zu den sechs- und zu den vierwerthigen Elementen gerechnet. Aus der Dampfdichte der *Chlorochromsäure* ergiebt sich die Molekularformel dieser Verbindung zu CrO_2Cl_2. Dem *Chromchlorid* ist aber die Formel Cr_2Cl_6 beizulegen, einmal wegen des unverhältnissmässig höheren Siedepunktes, dann auch wegen der Analogie dieses Körpers mit dem Eisenchlorid Fe_2Cl_6. Es enthält also das Molekul Chromchlorid Cr_2, das Molekul Chlorochromsäure aber nur Cr. Vergleicht man die oxydirenden Eigenschaften der Letzteren mit Brodie's organischen Hyperoxyden, in denen O_2 *zwei*werthig auftritt, so wird man zu der Annahme geführt, dass auch in der Chlorochromsäure O_2 zweiwerthig ist und die rationelle Formel dieses Körpers ist dann $\overset{IV}{Cr}(Cl_2O_2'')$. Hieraus ergiebt sich für die chromsauren Salze die Formel: $\overset{IV}{Cr}(O_2'',2KO)$.

Diese Betrachtungen lassen sich auch auf die *Aluminium*verbindungen anwenden, und der Verf. hält daher Buckton und Odling's Ansichten über diese Körper (diese Zeitschrift 1865, 237) für unzulässig. Möglicherweise hat nämlich bei der Dampfdichtebestimmung des Aluminiummethyls bei 200° dieses auf das Quecksilber des Apparates gewirkt, oder die Methylverbindung zerfiel nach der Gleichung:

$$2Al_2(CH_3)_6 = 3Al(CH_3)_4 + Al$$

(Phil. Mag. [4]. 29, 313).

Ueber die Verbindungen des Rohrzuckers mit Kalk und Bleioxyd. Von *E. Boivin und D. Loiseau.* Eine Zuckerlösung wird bei Luftabschluss mit feingesiebtem Kalkhydrat geschüttelt. Man filtrirt dann den überschüssigen Kalk ab und setzt das Filtrat in Eis, wo sich nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag abscheidet. Derselbe wird filtrirt und durch Schütteln mit eiskaltem Wasser in einem verschlossenen Gefässe gewaschen. Er entspricht der Formel $C_{12}H_{11}O_{11}.3CaO$. Diese Verbindung ist in kaltem Wasser wenig löslich (100 Theile lösen etwa 3 Theile Salz), aber sehr leicht löslich in Zuckerlösungen. Durch Erwärmen auf 35° löst sich der Niederschlag in seiner Mutterlauge wieder auf. Erhitzt man die Verbindung mit Wasser zum Kochen, so zerfällt sie in das dreibasische Kalksalz und freien Zucker.

Der durch Fällen einer mit Rohrzucker versetzten Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit Kali oder Natron erhaltene Niederschlag wird rasch abgewaschen und im Vacuum getrocknet. Er verliert dann bei 120° nichts an Gewicht und hat die Zusammensetzung $C_{12}H_8O_8.3PbO$. Er entspricht dem Hydrat $C_{12}H_8O_8.3HO$, wenn man den Rohrzucker als eine *dreibasische Säure* (ac. sucrique) betrachtet. Von diesem Gesichtspunkte aus erhält die früher von Peligot endeckte Verbindung die rationelle Formel $C_{12}H_8O_8,2PbO,HO$ und die andern Rohrzucker-Verbindungen: $C_{12}H_8O_8.2HO(BaO.HO)$; $C_{12}H_8O_8.HO2(CaO.HO)$; $C_{12}H_8O_8.3(CaOHO)$.

Die oben beschriebene Bleiverbindung wird auch erhalten: 1) durch Fällen einer Lösung von Bleioxyd in Zuckerwasser mit starkem Alkohol, 2) durch Kochen einer Bleizuckerlösung mit Zuckerkalklösung, 3) durch Uebergiessen von sechsbasisch-essigsaurem Bleioxyd mit Zuckerlösung,

4) aus einer ammoniakalischen Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit Zuckerwasser.

Die Verbindung $C_{12}H_8O_8,3PbO$ ist unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig in siedendem, aber sehr leicht löslich in Zuckerwasser. Letztere Lösung scheidet nach einiger Zeit alles gelöste Blei in Form des zweibasischen Bleioxyd-Rohrzuckers ab. Durch diese Reaktion unterscheidet sich die dreibasische Bleioxyd-Verbindung von der zweibasischen. Letztere ist in Zuckerwasser unlöslich. Ebenso scheidet eine mit dreibasischem Zuckerkalk gesättigte Zuckerlösung bei 0° krystallinischen zweibasischen Zuckerkalk ab. (Comptes rendus 60, 164. 456).

Einwirkung von Brom auf Salicin. Von Dr. O. Schmidt. Bringt man in eine kalte Lösung von 1 Theil Salicin in 20 Theilen Wasser Brom, so verschwindet jeder Tropfen desselben beim Umschütteln rasch. Nach einiger Zeit erstarrt die Flüssigkeit plötzlich zu einem Krystallbrei, man fährt jedoch mit dem Zusatz des Broms fort, bis die Flüssigkeit bleibend gelb gefärbt erscheint. Der Niederschlag wird dann abfiltrirt, zur Entfernung eines harzigen Körpers mit Aether ausgekocht, und aus Wasser umkrystallisirt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz entsprach der Formel $C_{26}H_{17}BrO_{14}+4HO$.

Das *Monobromsalicin* krystallisirt in seideglänzenden, ziemlich langen vierseitigen Prismen von bitterem, dem des Salicins ähnlichem Geschmack, ist leicht löslich in Wasser und Weingeist, unlöslich in absolutem Aether und verliert bei 110° alles Krystallwasser, schmilzt dann bei 160° und zersetzt sich bei etwa 200° unter Entwickelung saurer Dämpfe.

Durch Emulsin wird Bromsalicin schwerer als das Salicin zersetzt. Das hierbei neben Traubenzucker entstehende *Bromsaligenin* bläut Eisenchlorid, wie Saligenin. Säuren scheiden aus Monobromsalicin gebromtes Saliretin ab. Basisch essigsaures Blei fällt Monobromsalicin aus wässriger Lösung.

Ein anderes gebromtes Produkt entsteht, wenn Monobromsalicin in der Wärme mit Brom behandelt, oder wenn Salicin in 4 Theilen Wasser gelöst und der auf 50°—60° erkalteten Lösung Brom im Ueberschuss (etwa $1^1/_2$ Theile) zugefügt wird, wobei keine Krystallausscheidung, wohl aber unter starker HBr — Entwickelung eine Temperaturerhöhung stattfindet. Aus der rothen Flüssigkeit setzt sich nach mehrstündigem Stehen in der Wärme ein röthlich gelbes Pulver ab, das abfiltrirt und mit Aether ausgekocht, fast weiss ist, stärkemehlartig aussieht, sich nicht in Wasser, Alkohol und Aether löst und durch Alkalien gelb gefärbt wird. Der Körper verliert bei 110° kein Wasser, schmilzt unter Gasentwickelung bei 225° und hält 25,28% Br., während Monobromsalicin 21,9% und Dibromsalicin 36,5% Br. enthalten. (N. Jahrb. f. Pharm. 23, 81).

Ueber die nächste Ursache der alkalischen Gährung des menschlichen Harns. Von C. F. Schönbein. Da der normale Harn erst dann alkalisch wird, wenn sich in ihm reichlich Pilze gebildet haben, so vermuthete der Verfasser, dass diese, und nicht, wie ziemlich allgemein angenommen, der Blasenschleim die Ursache der alkalischen Gährung seien. Es wurde zur Entscheidung dieser Frage der Bodensatz eines stark alkalisch gewordenen Harns, der grösstentheils aus Pilzmaterie bestand, so lange mit Wasser gewaschen und geschlemmt, bis er nicht nur von den löslichen Salzen, sondern auch den übrigen in ihm noch vorhandenen festen

Materien so gut wie völlig befreit war und unter dem Mikroskop ein Haufenwerk fadenförmiger Pilze darstellte. Als diese geruchlose, weder sauer, noch alkalisch reagirende Masse mit verhältnissmässig kleinen Mengen frischen, sauer reagirenden Harns übergossen wurde, kam schon nach wenigen Minuten der urinöse Geruch des gefaulten Harns zum Vorschein und, nach sehr kurzer Zeit trat alkalische Reaction ein. Auch reiner Harnstoff, in wässriger Lösung wurde durch die Pilze schon nach wenigen Minuten in kohlensaures Ammoniak übergeführt. Es kann deshalb keinem Zweifel unterliegen, dass diese Pilzmaterie es ist, die die alkalische Reaction des Harns einleitet. Wie alle übrigen Fermente besitzen auch diese Harnpilze das Vermögen, das Wasserstoffsuperoxyd zu zerlegen; sie verlieren dieses aber, eben so wie die Fähigkeit den Harnstoff zu zersetzen, wenn sie nur wenige Augenblicke mit siedendem Wasser in Berührung gelassen werden.

Der eigenthümliche urinöse Geruch des faulenden Harns rührt nicht blos von kohlensaurem Ammoniak her, denn nach dem Neutralisiren zeigte er immer noch einen eigenthümlich widrigen Geruch. Da mit Blei- oder Silberlösung getränkte Papierstreifen über dem mit Schwefelsäure neutralisirten faulen Harn aufgehängt, sich bräunten, hält der Verfasser es für wahrscheinlich, dass dieser Geruch von einer flüchtigen schwefelhaltigen Substanz herrühre und nimmt an, dass es dieselbe Verbindung sei, welche beim Schütteln des frischen Harns mit amalgamirten Zinkspähnen zum Vorschein kommt. (Journ. f. pr. Ch. 93, 463).

Ueber die Einwirkung des Chlor's auf Aloë. Von *Dr. C. Finckh.* Robiquet erhielt bei der Einwirkung von Chlor auf Aloë zwei verschiedene Producte $C_{11}ClO_5$ (Chloraloïl) und $C_{10}H_4ClO$ (Chloralis). Wegen der grossen Aehnlichkeit dieser Producte mit dem Chloranil hat der Verfasser Robiquet's Versuche wiederholt und gefunden, dass sich bei der Einwirkung des Chlor's auf die alkoholische, wie auf die wässrige Lösung in der That Chloranil $C_6Cl_4O_2$ bildet. (Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 241).

Ueber die Verbindung des Chlorzinks mit dem Anilin und die Anwendung derselben zur Darstellung von Farben. Von *Dr. H. Vohl.* Das *Chlorzinkanilin* $C_6H_7N,ZnCl$[1]) lässt sich direct aus Nitrobenzol darstellen. Eine Mischung von 12,3 Thl. Nitrobenzol, 20 Thl. granulirtem Zink, 75 Thl. Salzsäure (von 1,17 spec. Gew.) und so viel 90 proc. Alkohol, als zur Lösung des Nitrobenzol's erforderlich ist, wird, sobald die Einwirkung vorüber ist, im Wasserbade so lange auf 100° erwärmt, bis alles Zink gelöst ist, dann vorsichtig 14,5 Thl. kryst. kohlensaures Natron und 4 Thl. 90 proc. Alkohol hinzugesetzt, zum Sieden erhitzt und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden kann. Sie verbindet sich mit Salzsäure zu einem in Weingeist und Wasser leicht löslichen Salze ($ZnCl + C_6H_7N$) $ClH + HO$, welches aus der wässerigen Lösung durch conc. Salzsäure gefällt wird und bei 105° wasserfrei wird.

---

1) Dem Verfasser scheint es unbekannt geblieben zu sein, dass diese Verbindung bereits vor längerer Zeit von Schiff (Compt. rend. 56, 268, Jahresbericht 1863, 411) dargestellt und beschrieben ist. Seine Angaben über die Darstellung aus Anilin und die Eigenschaften derselben, enthalten nichts Neues. F.

Beim Erhitzen des Chlorzinkanilins mit Oxydationsmitteln auf 180° bildet sich Fuchsin. Eine dazu geeignete Mischung ist 16 Thl. Chlorzinkanilin und 7,2—8 Thl. salpetersaures Quecksilberoxyd, besser ist es noch, wenn man die Hälfte Oxyd- und die andere Hälfte Oxydulsalz anwendet. Zur Darstellung von Anilinblau werden 20 Thl. des salzsauren Chlorzinkanilin's mit 8 Thl. salpetersaurem Quecksilberoxydul auf 200° erhitzt. (Dingler's Polytechn. Journ. 175, 211.)

Ueber die Temperaturänderungen beim Mischen von Flüssigkeiten. Von *Bussy und Buignet.* Die Verfasser haben ihre Beobachtungen mit Gemengen von Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether, Terpentinöl, Essigsäure und Wasser angestellt und ziehen daraus folgende Schlüsse:

1.) Beim Mischen von zwei in allen Verhältnissen sich lösenden Flüssigkeiten tritt stets eine Temperaturänderung ein, bald eine Erhöhung, bald eine Erniedrigung derselben.

2.) Diese Aenderung ist die Resultante von zwei entgegen wirkenden Ursachen, nämlich der *Affinität*, die zwischen den heterogenen Molekulen thätig ist und eine Erwärmung bewirkt und der *Diffusion*, durch welche die homogenen Moleküle in der ganzen Masse vertheilt werden, und die daher eine Erkältung erzeugt.

3.) Haben zwei Flüssigkeiten nur eine geringe Affinität zu einander, so treten die Erscheinungen der Diffusion (d. h. eine Abkühlung) sehr deutlich hervor.

4.) Die Temperaturänderungen schwanken nicht nur je nach der Natur der Flüssigkeiten, sondern auch bei einem und demselben Gemisch nach dem Mengenverhältnisse der Bestandtheile.

5.) Durch diese verschiedenen Mengenverhältnisse kann bei einem und demselben Gemische die Temperaturänderung ganz umgekehrt werden. Mit dem Gemenge von Chloroform und Alkohol kann je nach dem Ueberschuss an Alkohol oder Chloroform eine Erwärmung oder Abkühlung hervorgebracht werden.

6.) Die Anfangstemperatur der Flüssigkeiten ist von grossem Einfluss auf die Temperaturänderung. Je höher die Anfangstemperatur ist, desto bedeutender ist im Allgemeinen die Temperaturerniedrigung.

7.) Beim Mischen von Flüssigkeiten tritt entweder eine Contraction oder eine Volumvergrösserung ein.

8.) Diese Volumänderung scheint aber in keinem Verhältniss zu der Temperaturänderung der Flüssigkeiten zu stehen.

(Annales de chimie et de phys. [4] 4, 5.)

Ueber ein neues Natronphosphat und das Vorkommen von Vanadin in Sodalaugen. Von *C. Rammelsberg.* In einigen Sodafabriken hat man bemerkt, dass die bei der Darstellung des Aetznatrons aus den Laugen vor vollständigem Eindampfen auskrystallisirende Soda mit kleinen gelben und rothen Krystallen gemengt ist, die nach Herrn Schöne ihre Farbe einem Gehalt an *Vanadin* verdanken. Die kleinen Oktaëder liessen sich nicht frei von den übrigen Salzen erhalten, so dass sich über ihre Natur nichts Bestimmtes sagen lässt, namentlich nicht, ob sie zu den von Berzelius beobachteten Verbindungen von Phosphorsäure, Vanadinsäure (Kieselsäure) und Natron gehören. Die ganze Salzmasse bestand wesentlich aus kohlensaurem, kieselsaurem, unterschwefligsaurem Natron, Kochsalz u. s. w. Be-

handelt man sie mit Wasser, so bleibt Kieselsäure, Schwefeleisen u. s. w ungelöst und aus dem Filtrat krystallisirt in der Kälte *drittel-phosphorsaures Natron* mit einem besonderen Wassergehalt.

Dieses neue Hydrat $3NaO.PO^5 + 20HO$ bildet farblose, durchsichtige, reguläre *Oktaëder*, deren Kantenwinkel 109°8'—10'—29'—38'—46' gefunden wurden. Sie sind einfach lichtbrechend, also regulär. An der Luft sind die Krystalle vollkommen beständig, ihre Auflösung reagirt stark alkalisch und giebt mit Silbersalzen einen gelben Niederschlag und ein neutrales Filtrat. Bei etwa 100°. schmelzen sie in ihrem Krystallwasser, verlieren bei 150° 19HO, das letzte Atom Wasser aber erst in der Glühhitze.

Das früher bekannte Natronphosphat $3NaO.PO^5 + 24HO$ krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit gerader Endfläche. Der Verfasser fand für die Kantenwinkel 119°55'—121°30', oft nahe 120°. Beim Glühen sintert es stark zusammen.

Wie das früher bekannte Hydrat, so wird auch dieses neue beim Umkrystallisiren durch die Kohlensäure der Luft zersetzt. Es bildet sich das gewöhnliche, halb-phosphorsaure *Natron* neben kohlensaurem Natron. Aus der Lösung des ersteren, sowie aus dem ursprünglichen Hydrat wurde durch Fällen mit Silberlösung gelbes $3AgO.PO^5$ erhalten.

(Monatsbericht der Berliner Akademie. Dec. 1864, 680).

Ueber die Einwirkung des Cyankaliums auf Chrysaminsäure. Von *Dr. C. Finckh.* Trägt man 1 Thl. Chrysaminsäure in eine 60° warme Lösung von 2 Th. KCy in 12—15 Thl. Wasser, so erwärmt sich die Flüssigkeit ziemlich stark und entwickelt Blausäure und Ammoniak. Nach mehrstündiger Digestion bildete sich ein undeutlich krystallinischer Niederschlag des Kalisalzes der neu gebildeten Säure, welches durch Umkrystallisiren, am besten nach vorherigem wiederholten Ausfällen mit kohlensaurem Kali aus seiner wässrigen Lösung, gereinigt werden kann. Es löst sich mit dunkelviolettrother Farbe in Wasser und verpufft eben so wie die übrigen Salze der neuen Säure beim Erhitzen, wie Schiesspulver. Beim Verdunsten der Lösung des Kalisalzes überzieht diese sich mit einer bronzefarbenen Haut und beim Erkalten scheiden sich nur schwierig gut ausgebildete Krystalle ab. Meistens erhielt der Verfasser es als einen dunkeln krystallinischen Niederschlag, der nach dem Trocknen eine rothbraune Masse bildete, welche beim Reiben Metallglanz annahm. Die Analyse führte zu der Formel $\text{C}_9H_2KN_3\Theta_6 + 1\,^1/_2H_2\Theta$. Das *Ammoniaksalz* $\text{C}_9H_2(NH_4)N_3\Theta_6 + 1\,^1/_2H_2\Theta$ krystallisirt in dunkelgrünen Nadeln, ist in Wasser schwieriger löslich, als das Kalisalz und löst sich auch in Alkohol. Das *Barytsalz* $\text{C}_9H_2BaN_3\Theta_6$ ist ein rothbrauner Niederschlag, der beim Reiben Metallglanz annimmt. Das *Kalksalz* $\text{C}_9H_2CaN_3\Theta_6 + 1\,^1/_2H_2\Theta$ gleicht dem Barytsalz. Das *Silbersalz* ist ein rothbrauner Niederschlag, der sich in vielem kochendem Wasser löst, und nach dem Trocknen eine dunkelroth-messingglänzende Masse bildet. Das *Bleisalz* ist ein voluminöser rother Niederschlag.

Um die Säure selbst zu isoliren, versetzte der Verf. eine Lösung des Kali- oder Ammoniaksalzes mit sehr verd. Salpetersäure. Es entstand ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Niederschlag, der nach dem Trocknen Metallglanz zeigte, beim Erhitzen verpuffte, und die Zusammensetzung $\text{C}_9H_3N_3\Theta_6 + 1\,^1/_2H_2\Theta$ besass. Die Bildung dieser Säure, welche

der Verfasser *Chrysocyaminsäure* nennt, lässt sich durch die Gleichung

$$C_7H_2N_2O_6 + 3CNH + 2H_2O = C_9H_3N_3O_6 + 2NH_3 + CO_2$$

ausdrücken.

Nitrobenzoësäure wird durch eine erwärmte Lösung von Cyankalium nicht verändert. (Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 229).

Ueber eine Eigenschaft des Schwefels. Von *Montier* u. *Dietzenbacher*. Wie das Jod[1]) vermögen auch mehrere organische Substanzen, z. B. Naphtalin, Paraffin, Kreosot, Kampfer u. Terpentinöl die Eigenschaften des Schwefels zu modificiren. Erhitzt man Schwefel mit $\frac{1}{250}$ bis $\frac{1}{500}$ seines Gewichtes an diesen Substanzen und giesst die geschmolzene Masse in einer dünnen Schicht auf eine Porzellan- oder Glasplatte aus, so erhält man nach dem Erkalten eine schwarze, teigige Masse, die plastisch und dehnbar ist und nur sehr langsam wieder in den gewöhnlichen harten und brüchigen Zustand des Schwefels übergeht. Diese Umwandlung kann auch durch eine Spur Kampfer bewirkt werden. Wird der so modificirte Schwefel mit Schwefelkohlenstoff behandelt, so bleiben oft $\frac{2}{3}$ desselben ungelöst. Durch Oel oder Wachs erhält man aber einen in Schwefelkohlenstoff völlig löslichen weichen Schwefel.

Die Temperatur, bei welcher diese Umwandlung erfolgt, hängt ganz von der angewandten Substanz ab. Mit Kampfer geht sie bei 230° vor sich, mit Naphtalin und Terpentinöl aber erst bei einer sehr viel höheren Temperatur.

Da der Kohlenstoff der organischen Substanzen, bei diesen Erscheinungen die Hauptrolle zu spielen schien, so erhitzten die Verf. Schwefel mit $\frac{1}{1000}$ seines Gewichtes an Kienruss, Zucker- und Holzkohle und erhielten auch hier einen weichen, in Schwefelkohlenstoff nur theilweise löslichen Schwefel. Durch den Kohlenstoff erhält der Schwefel eine blauschwarze oder rein schwarze Farbe. Bei bedeutendem Kohlenstoffgehalt erkaltet der Schwefel sehr langsam.

Reiner Schwefel wird bei 270° nur zähe, ein mit Kohle gemengter Schwefel ist aber bei dieser Temperatur sehr leichtflüssig. Erhitzt man den durch Kohle modificirten Schwefel mehrere Male, indem man ihn jedes Mal erst wieder erkalten lässt, so treten die eigenthümlichen physikalischen Eigenschaften desselben besonders deutlich hervor.

Die Verf. meinen, man könnte die Einwirkung des Jods und der organischen Substanzen auf Schwefel vergleichen mit der Wirkung des Kohlenstoffs auf Eisen. Wie durch Letzteren das Eisen in Stahl verwandelt wird, so geht durch die Wirkung des Jods der Schwefel in die besondere physikalische Modifikation über. (Comptes rendus 60, 353.)

Ueber den Brushit, ein neues Mineral im Guano Von *G. E. Moore*. Dieses Mineral wurde von **Wm. E. Brown** in einer Schiffsladung des phosphorsäurereichen Guano's von den Avis-Inseln in der Carriba-See entdeckt. Es bildet $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ Zoll breite Ausfüllungen in dem gewöhnlichen Guano von oolithischer Struktur und ist von braunweisser Farbe, mit eingesprengten kleinen weissen Flecken. Das Mineral bildet kleine, aber

1) Ueber das Verhalten des Jods zum Schwefel. **Dietzenbacher** Jahresb. f. 1862, 58.

scharfe und glänzende Krystalle, die in der Richtung ihrer längsten Axe spaltbar sind. Härte = 2,25. Spec.-Gew. = 2,208. Gelblichweiss. Durchsichtig. Glasglänzend, an den Spaltungsflächen mehr perlmutterglänzend.

Im Kolben erhitzt, wird es weiss und giebt bei beginnender Rothgluth Wasser aus. In der Pincette erhitzt, schmilzt es unter Aufblähen und zeigt die für Phosphorsäure charakteristische Grünfärbung der Flamme. Schmelzbar = 2. Die geschmolzene Kugel zeigt beim Erkalten zahlreiche glänzende Krystallflächen.

Die Analysen des blos durch Spuren von MgO u. Al_2O_3 verunreinigten Minerals führten zur Formel $2CaO.HO.PO_5 + 4HO$. Dem ausgezeichneten Mineralogen G. J. Brush zu Ehren hat es der Verf. *Brushit* genannt.

Nach den Bestimmungen J. Dana's bildet der Brushit schmale, nicht über 1/8 Zoll lange monokline Prismen, häufig der Klinodiagonale parallel abgestumpft. Er hat die Form des Vivianits und zeigt die gleiche Spaltbarkeit wie dieser. (American Journ. of science and arts [2] 39, 43.)

Ueber das Magnesium. Von T. L. Phipson. *Jod* und *Schwefel* destilliren ohne Veränderung vom Magnesium ab[1]. Glüht man Magnesium mit einem Ueberschusse an *Kieselsäure* einige Zeit im Porzellantiegel, so entzündet sich beim nachherigen Zutritt der Luft das Magnesium und es bildet sich etwas Silicium. Gleichzeitig entsteht kieselsaure Magnesia. Bei einem Ueberschusse an Magnesium, bildet sich Silicium-Magnesium, dessen Gegenwart an dem Auftreten des phosphorigen Geruches von Siliciumwasserstoff beim Uebergiessen der Masse mit sehr verd. Schwefelsäure nachgewiesen werden kann. Aus *Borsäure* wird Bor reducirt. Die geschmolzene grünschwarze Masse ist luftbeständig und entwickelt mit Säuren kein riechendes Gas. — Als der Verf. in einem Glasrohre trockne *Soda* mit etwas Magnesium glühte, wurde viel *Kohle* ausgeschieden und es bildete sich Magnesia. — Von kaustischen *Alkalien* wird das Magnesium in der Kälte kaum angegriffen. — Fast alle *Metalle* werden aus ihren Lösungen durch Magnesium gefällt. Fe, Mn und Zn als schwarzes Metallpulver, Al und Ur (auch Cr?) werden als Oxyde gefällt[2].

Magnesium-Legirungen. Bei gewöhnlicher Temperatur amalgamirt sich das Mg mit Hg nicht. Eine Legirung von 15 Thl. Mg und 85 Thl. Sn ist von schöner Farbe, sehr hart und spröde, leicht zu pulverisiren und zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Heftigkeit. Lässt man beim Zusammenschmelzen von Sn und Mg die Luft zutreten, so entzündet sich die Masse. Entfernt man dann den Tiegel rasch vom Feuer, so erlischt die Flamme, gleichzeitig tritt aber eine lebhafte Phosphorescenz ein und die ungeschmolzene Masse bleibt lange leuchtend. Der Rückstand besteht aus einem Gemenge von SnO_2 und MgO. Da nach Sonstadt *Platin* mit Magnesium eine schmelzbare Legirung bildet, so werden Platintiegel beim Glühen mit Magnesium leicht durchlöchert. *Natrium* und *Kalium* bilden mit Magnesium sehr dehnbare, das Wasser zersetzende Legirungen. Mit *Kupfer* wird sich wahrscheinlich eine vom Kupfer durch Farbe und durch das Verhalten gegen Wasser vom Messing verschiedene Legirung bilden.

1) Bunsen hat das Gegentheil beobachtet (Jahresb. f. Chemie 1852, 363). B.

2) Frühere Versuche darüber von G. Maack: Ueber das Verhalten des Mg und Al zu den Salzlösungen verschiedener Metalle, Inaugural-Dissertation, Göttingen 1862. B.

In den Laboratorien wird sich das Magnesium bei Zersetzungen gut gebrauchen lassen, bei denen Ka und Na ihrer Flüchtigkeit wegen, nicht anwendbar sind. (Proceedings of the royal society 13, 217).

Ueber die Aloëtinsäure. Von *Dr. C. Finckh.* Bei der Oxydation der Aloë mit Salpetersäure wurde genau nach der Vorschrift von Schunck (Ann. d. Ch. u. Ph. 39,1 u. 65, 234) verfahren und so lange gekocht, bis sich ein starker, grünlich gelber Niederschlag gebildet hatte, welcher abfiltrirt und ausgewaschen wurde. Er bestand aus Chrysaminsäure, Aloëtinsäure und etwas Pikrinsäure, während im Filtrate Oxalsäure, Pikrinsäure und etwas Aloëtinsäure enthalten waren. Zur Trennung der Säuren wurde der Niederschlag mit essigsaurem Kali vermischt, im Wasserbade bis zum Verdunsten der Essigsäure digerirt und die gebildeten Kalisalze durch Waschen mit kaltem Wasser getrennt, worin das aloëtinsaure Kali leichter löslich ist. Das rückständige Gemenge von chrysaminsaurem und pikrinsaurem Kali wurde in vielem kochenden Wasser gelöst, woraus sich das chrysaminsaure Salz fast vollständig wieder abschied. Zur weiteren Reinigung der Aloëtinsäure wurde die Lösung des Kalisalzes mit essigsaurem Baryt verdunstet und das beim Erkalten in warzigen Krystallkrusten sich abscheidende Barytsalz in kalter Lösung mit verdünnter Salpetersäure zersetzt. Die Aloëtinsäure schied sich als ein sattgelbes, amorphes Pulver ab. Sie ist in kaltem Wasser wenig, mehr in kochendem mit purpurrother Farbe und leicht in Weingeist löslich. Beim Erhitzen verpufft sie. Der Verf. fand die von Mulder angegebene Formel der Säure $C_7H_2N_2O_5 + \frac{1}{2}H_2O$ bestätigt. Das Wasser entweicht bei 120°."

Das *Kali* und *Natronsalz* der Aloëtinsäure sind in Wasser leicht löslich und schwierig krystallisirt zu erhalten. Das *Barytsalz* löst sich weniger leicht, das *Silbersalz* ist ein in Wasser unlöslicher Niederschlag, der nach dem Trocknen ein schwarzrothes Pulver bildet.

Die Aloëtinsäure unterscheidet sich von der Chrysaminsäure nur durch den Mindergehalt von einem Atom O, welches von ihr bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure aufgenommen wird. Bei fortdauernder Einwirkung geht aber auch die Chrysaminsäure weiter in Pikrinsäure über ($C_7H_2N_2O_6 + NHO_3 = C_6H_3N_3O_7 + CO_2$).

Wird die Aloëtinsäure in eine conc. Lösung von Kalium oder Ammoniumsulfhydrat eingetragen, so färbt die Flüssigkeit sich violettblau und nach mehrstündiger Digestion hat sich ein gelatinöser Niederschlag gebildet, der in kochendem Wasser gelöst auf Zusatz von Essigsäure einen ebenfalls amorphen, nach dem Trocknen dunkelblauen, in Waser fast unlöslichen, in Alkalien leicht löslichen, dem Indigo sehr ähnlichen Niederschlag giebt. Die Analyse machte für diese Verbindung die Formel $C_{14}H_8N_2O_7$ wahrscheinlich. (Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 236).

Ueber ein neues Hydrat des kohlensauren Kalkes. Von *J. Pelouze.* Leitet man in Kalkwasser von 0° bis 2° einen Strom Kohlensäure, so ändert sich der anfangs leichte und flockige Niederschlag bald in ein schweres, krystallinisches Pulver mit glänzenden Flächen um. Der mit Eiswasser gewaschene und bei 0° zwischen Fliesspapier abgepresste Niederschlag hat die Zusammensetzung $CaOCO^2 + 6HO$. Schon bei 30° verwandelt sich dieses Hydrat sehr rasch in einen halbflüssigen Brei von Wasser und kohlensaurem Kalk. Bei 20° findet diese Zersetzung langsamer statt

und auch bei noch niederer Temperatur verwittert das Salz an der Luft und verliert alles Krystallwasser. Dasselbe Hydrat entsteht, wenn in eine auf 0° abgekühlte Lösung von Chlorcalcium eine ebenso abgekühlte Sodalösung gegossen wird. Der Niederschlag wird dann allmählig krystallinisch.

Leitet man in eine Zuckerkalklösung von 1—2° einen Strom Kohlensäure, so trübt sich dieselbe bald und nach einigen Stunden, zuweilen schon nach einigen Minuten, wird der Niederschlag krystallinisch und enthält 6HO. Der über 30° ausgeschiedene kohlensaure Kalk ist stets wasserfrei, zwischen 0° und 30° bilden sich Hydrate, die 10—27% Wasser enthalten. Dieser Wassergehalt schwankt nicht nur mit der Temperatur, sondern nimmt auch mit der Dauer des Versuches ab.

(Comptes rendus 60, 429).

Ueber die flüchtigsten Bestandtheile des amerikanischen Petroleums. Von *E. Ronalds.* Das nach England importirte rohe pensylvanische Steinöl enthält viel brennbares Gas. Oeffnet man die hermetisch geschlossenen Fässer, so entwickelt sich bei — 1° ein Gas, das neben etwas atmosphärischer Luft und geringen Mengen Kohlensäure, *Aethyl-* und *Propylwasserstoff* enthält, aber kein *Sumpfgas.* Aus dem consisteren Canada-Petroleum vermochte der Verf. bei — 1° kein Gas abzuscheiden. Das amerikanische Petroleum enthält demnach die ganze Reihe der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}. Das fehlende *Sumpfgas* entweicht offenbar schon an den Petroleumquellen. (Journ. of the chem. soc. [2] 3, 54).

Ueber das Auftreten von Xanthin im Harn. Von *Dr. E. Dürr.* Der Verf. fand, dass beim Gebrauch der Schwefelbäder in Limmer im Harn der Badenden eine Substanz auftritt, die mit Sublimatlösung einen Niederschlag giebt und die deshalb die Bestimmung des Kochsalzgehaltes im Harn nach der Methode von Liebig in hohem Grade ungenau macht. Die von Aug. Stromeyer ausgeführte Untersuchung und Analyse zeigt, dass dieser Körper „Xanthin" ist, welches schon von Strecker und andern Forschern im normalen menschlichen Harn aufgefunden ist, ohne dass man über die Bedingungen seines Auftretens bis jetzt etwas Genaueres weiss. Bei einem täglichen Genuss von 10 Gran und später von einem Scrupel lac sulphuris trat kein Xanthin im Harn auf, aber bei Kranken, die mit einer starken Schwefelsalbe behandelt wurden, liess es sich häufig darin nachweisen.

Um bei Gegenwart von Xanthin die Liebig'sche Titrirmethode anwendbar zu machen, empfiehlt der Verf. zu dem mit Barytlösung ausgefällten und mit Salpetersäure neutralisirten Harn eine gemessene Menge von Sublimatlösung so lange hinzuzutröpfeln, bis nach längerem Stehen kein Niederschlag mehr erfolgt, dann abzufiltriren und zu einer abgemessenen Menge des Filtrats in gewohnter Weise die Quecksilberlösung hinzuzusetzen. (Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 45).

Ueber einen gelben Farbstoff aus Rosanilin. Von *Max Vogel.* Leitet man salpetrige Säure in starkem Strom in eine alkoholische Lösung von käuflichem Fuchsin oder reinem Rosanilin, so geht die rothe Farbe durch

Violett in ein prächtiges Blau, bei weiterem Einleiten in Grün und schliesslich in ein schönes Rothgelb über. Dieselbe Farbenveränderung zeigt die grüne Lösung auch, wenn man sie einige Stunden stehen lässt. Beim Verdampfen der rothgelben Lösung im Wasserbade bleibt eine rothbraune, klebrige Masse, welche beim Erkalten erstarrt und gepulvert einen Farbstoff von schön zinnoberrother Farbe liefert. Nach den bis jetzt ausgeführten Analysen kommt demselben die Formel $C_8H_6NO_3$ zu. Er zeigt eher das Verhalten einer Säure, als das einer Base, löst sich nur schwierig in verdünnten, leichter in concentrirten Säuren, sehr leicht aber in Alkalien und wird aus dieser Lösung durch Säuren als eine auf der Oberfläche schwimmende, flockige Masse abgeschieden. In Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Aether ist der Farbstoff löslich, in Wasser unlöslich. (Journ. f. pr. Ch. 94, 128).

Ueber die Umwandlung des Stickoxyduls in salpetersaures Ammoniak. Von *J. Persoz.* Das Gemenge von Stickoxydul und Wasserdampf, wie es durch Erhitzen des salpetersauren Ammoniak's erhalten wird, zerfällt, über ein glühendes Gemenge von Aetzkali und Kalkhydrat geleitet, wieder in Ammoniak und Salpetersäure. Comptes rendus 60, 443.

Bei einer Wiederholung seiner Versuche (Compt. rend. 60, 936) fand der Verf., dass wenn die beim Erhitzen des salpetersauren Ammoniak's sich entwickelnden Dämpfe erst durch verd. Schwefelsäure geleitet werden, sich beim nachherigen Ueberleiten des Stickoxyduls über das glühende Gemenge von Kali und Kalk, wohl Salpetersäure, aber kein Ammoniak entwickelt. Wenn man endlich das Stickoxydul vorher über eine Lage von krystallisirtem Eisenvitriol leitet, so bildet sich weder Salpetersäure, noch Ammoniak.

Ueber die Darstellung von Aniliden. Von *Lauth.* Das Diphenylamin $(C_6H_5)_2HN$ lässt sich nicht durch Erhitzen von Monobrombenzol mit Anilin darstellen, da beide Körper selbst bei 250° nicht auf einander einwirken. Auch bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium auf das Gemisch bildet sich diese Base nicht; es entsteht nur Diphenyl, das Anilin nimmt nicht an der Reaction Theil.

Beim Erhitzen von Anilin mit Essigsäure-Phenyläther findet Einwirkung statt, aber es bildet sich kein Diphenylamin, sondern Phenol und Acetanilid nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\}N$$

Diese beiden Körper lassen sich leicht durch Destillation oder noch besser durch Behandlung mit Alkalien, worin das Acetanilid unlöslich ist, von einander trennen. (Bull. de soc. chim. 1865, 164.)

Einwirkung von Natrium auf Kohlensäure-Aether. Von *H. Gal.* Bei der Darstellung von Kohlensäure-Aether aus Oxaläther mit Natrium soll man das Metall so lange einwirken lassen, bis keine Gasentwicklung mehr stattfindet. Verfährt man nach dieser Vorschrift, so erhält man gar keinen Kohlensäure-Aether, denn das Natrium wirkt auch auf diesen ein. Unter-

bricht man die Einwirkung in einem geeigneten Moment, so kann man eine bedeutende Quantität einer bei 79° siedenden Flüssigkeit erhalten, welche der Analyse zufolge Alkohol ist. Der Verf. kann die Bildung desselben noch nicht durch eine Gleichung ausdrücken.
(Bull. de soc. chim. 1866, 162).

Ueber eine neue Darstellungsweise der Benzoësäure. Von *P.* u. *E. Depouilly.* Diese Darstellungsweise beruht auf der Ueberführung der Phtalsäure in Benzoësäure. Ein Gemisch von 1 Mol. neutralem phtalsaurem Kalk mit 1 Mol. Kalkhydrat wird einige Stunden lang bei einer Temperatur von 330—350° gehalten unter Vermeidung eines zu starken Luftzutritts. Es findet dann vollständige Umwandlung in benzoësauren und kohlensauren Kalk nach der Gleichung $C_8H_4Ca_2O_4 + CaHO = C_7H_5CaO_2 + Ca_2CO_3$ statt.

Nach dieser Methode wird augenblicklich in den Fabriken von Laurent und Casthélaz, denen das Verfahren patentirt ist, die Benzoësäure im Grossen aus Naphtalin gewonnen. (Bull. de soc. chim. 1865, 163.)

Ueber die vegatabilische Natur der Hefe. Von *H. Hoffmann.* Man füllt ein Glasrohr zur Hälfte mit Wasser, bringt ein aus dem Inneren geschnittenes Stück Kartoffel oder etwas Brodkruste hinzu und erhitzt ¼ Stunde lang bei lose aufgelegtem Kork zum Sieden. Man lässt dann das Wasser vorsichtig abfliessen, bringt nach dem Erkalten eine Spur Hefe mit einer Nadel auf das Kartoffelstück und verschliesst das Glas lose durch einen Kork. Nach 8 Tagen hat sich die eingeführte Hefe vermehrt. Aus der *Bierhefe* hat sich *Penicillium glaucum* gebildet und aus der *Brodhefe* meist Mucor racemosus, oder Penicillium glaucum, oder auch beide Pilze. Streut man diese Pilze in eine Lösung von Honig, so tritt nach etwa 14 Tagen eine schwache aber normale Gährung ein, unter Entwickelung von Kohlensäure. (Compt rend. 60, 633.)

Analyse eines in den böhmischen Steinkohlen vorkommenden Minerals. Von *Franz Stolba.* In manchen böhmischen Steinkohlen, namentlich in denen von Schlan u. Kladno, kommen dünne, blendend weisse Blättchen oft in solcher Menge vor, dass ganze Stücke davon förmlich durchsetzt werden. Der Verf. fand, dass diese, abgesehen von Spuren von Eisenoxyd und Kalk, aus 47,93 Proc. Kieselsäure, 36,78 Proc. Thonerde und 15,29 Proc. Wasser bestehen und demnach die Zusammensetzung des Kaolin's besitzen. Von diesem unterscheiden sie sich aber dadurch, dass Wasser sie unverändert lässt. Der Verf. rechnet sie zu den mit dem gemeinschaftlichen Namen »Steinmark« bezeichneten Stoffen, die, gleich dem Kaolin durch Zersetzung anderer Mineralien entstanden sind. Ihre Härte ist = 3, sie fühlen sich nur wenig fettig an, haften an der Zunge und sind zu einem blendend weissen Pulver sehr leicht zerreiblich.
(Journ. f. pr. Ch. 94, 116.)

Zur Kenntniss des Bleies. Von *Franz Stolba.* Wöhler hat vor Kurzem bei der Electrolyse einer Auflösung des salpetersauren Blei's die Abscheidung eines Blei's von vollkommener Kupferfarbe beobachtet und

glaubt, dass diese Farbe einem allotropischen Zustande des Blei's entspreche. Der Verf. hält diese Ansicht für unwahrscheinlich, er glaubt dass die Farbe von einer sehr dünnen Schicht einer fremden Substanz von noch unbekannter Natur herrührt und erwähnt, dass man Bleikrystalle von kupferrother, grüner, blauer und violetter Farbe erhalten kann, wenn man das Metall beim Schmelzen so lange erhitzt, bis es die Anlauffarben zeigt und dann in einer Pappschachtel krystallisiren lässt. Es rührt dann die Farbe natürlich von einer dünnen Schicht gebildeten Oxyd's her. —

Kocht man eine etwas grössere Menge reinen Blei's mit destillirtem luftfreiem Wasser, so bemerkt man eine zwar schwache, aber anhaltende Entwicklung von Wasserstoff und die Flüssigkeit wird trübe und reagirt stark alkalisch. Der Verf. hat aus 10—20 Grm. Blei je nach der Grösse seiner Oberfläche in 10 Minuten $^3/_4$—2 Cc. reine Wasserstoffgas erhalten. Wird reines blankes Blei mit reiner Salzsäure von 1,12 spec. Gew. übergossen, so entwickelt es schon bei gewöhnlicher Temperatur reichlich Wasserstoff, beim Erwärmen wird die Gasentwicklung viel lebhafter, ja bei Anwendung grösserer Mengen von fein granulirtem Blei fast stürmisch. 7 Grm. grob granulirtes Blei lieferten in 8 Minuten über 30 Cc. H, während dasselbe Blei in Form eines dicken Cylinders in derselben Zeit nur 2 Cc. Gas entwickelte.

Der galvanische Contact befördert die Wasserstoffentwicklung sehr. 10 Grm. reines, galvanisch gefälltes und schön krystallisirtes Kupfer entwickelten mit Salzsäure von 1,12 spec. Gew. gekocht in 10 Minuten nur 2 Cc. H, als aber der obige Cylinder Blei hinzugefügt wurde, entwickelten sich in 7 Minuten 30 Cc. H. Als der Verf. aber auf dieselben Stücke eine 20 procent. Schwefelsäure einwirken liess, entwickelte sich während des 15 Minuten unterhaltenen Kochens auch nicht eine Gasblase.

(Journ. f. pr. Ch. 94, 111.)

Magnesiumdraht verbrennt beim Erhitzen in Kohlensäuregas mit Glanz. *B. W. Gibsone.* (Chemical News. 272, 83.)

Identität des Macisöles (Muskatblüthöl) mit dem Muskatnussöle. Von Dr. *Th. Koller.* Aus einer Vergleichung von Zusammensetzung, Siedepunkt, Löslichkeit, Verhalten in der Kälte, gegen Salzsäure und das Gemenge von Alkohol und Salpetersäure, schliesst der Verf. auf die Identität der genannten Oele. (N. Jahrb. f. Pharm. 23, 126).

Ueber die Wirkung von Aetznatron auf Holzgeist und Weingeist. Von *A. Mylius.* Kocht man eine Lösung von Natron in Alkohol einige Zeit lang und übersättigt dann mit einer Säure, so wird ein braunes, in Alkalien lösliches Harz von wechselnder Zusammensetzung erhalten. Erhitzt man aber dieselbe Lösung in zugeschmolzenen Röhren, so bildet sich ein rothes, in Alkalien unlösliches Harz. Holzgeist und Weingeist liefern hierbei Harze von derselben Zusammensetzung (Gefunden im Mittel 74,88 % C. und 8,74 H) vielleicht entsprechend der Formel $C_{12}H_8O_2=3C_4H_4O_2-4HO$. Gleichzeitig wird etwas Ameisensäure gebildet. Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Aetznatron unter Zusatz von etwas essigsaurem oder ameisensaurem Natron, so wird ein anderes Harz erhalten, das im Mittel 82,31% C und 8,69 H hält.

(Chem. News. 278, 148.)

Ueber krystallisirtes kohlensaures Kali. Von *G. Städeler.* Bei der Darstellung von Uroxansäure durch Einwirkung von Kalilauge auf Harnsäure krystallisirten aus der letzten Mutterlauge grosse, farblose, glasglänzende Prismen, die nicht selten zollang und häufig zu Zwillingen verwachsen waren. Dieses nur in sehr feuchter Luft zerfliessliche Salz war reines kohlensaures Kali $CK_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. — Durch Eindampfen einer Lösung von kohlensaurem Kali konnten diese Krystalle nicht erhalten werden, es schied sich nur ein krystallinisches Pulver ab, grössere Krystalle aber wurden erhalten, als die Lösung vor dem Abdampfen mit etwas kaustischem Kali vermischt wurde und diese enthielten ebenfalls $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. — Berzelius hat ein in langen rhomboidalen Tafeln oder in unklaren rhombischen Octaëdern krystallisirendes kohlensaures Kali mit 2 Mol. H_2O beschrieben. Der Verf. glaubt, dass ein solches Salz nicht existire und Berzelius sich in der Bestimmung des Krystallwasser's geirrt habe. (Ann. d. Ch. u. Ph. 133, 371.)

Notiz über Hyperbromide der Diazosäuren. Von *Peter Griess.* Eine wässrige Lösung von Salpetersäure-Diazobenzoësäure giebt mit einer Auflösung von Brom in Bromwasserstoffsäure einen öligen, schweren Niederschlag, der nach kurzer Zeit zu gelben Prismen von $C_7H_4N_2O_2, HBr, Br_2$ erstarrt. Kochender Alkohol zersetzt diese Verbindung nach der Gleichung

$$\underset{\text{Hyperbromid}}{C_7H_4N_2O_2, HBr, Br_2} = \underset{\text{Brombenzoës.}}{C_7H_5BrO_2} + N_2 + Br_2$$

Dieselbe Zersetzung tritt unter lebhafter Verpuffung beim Erhitzen der Verbindung für sich ein. Die Brombenzoësäure ist identisch mit derjenigen, die durch Einwirkung von Brom auf Benzoësäure oder von Bromwasserstoffsäure auf Diazo-Amidobenzoësäure erhalten wird. Isomere Hyperbromide mit ähnlichen Eigenschaften entstehen bei gleicher Behandlung der Salpetersäure-Diazodracylsäure und der Salpetersäure-Diazosalylsäure und auch diese Verbindungen liefern beim Kochen mit Alkohol Säuren von der Zusammensetzung der Brombenzoësäure, die aber unter sich und mit dieser nur isomer sind. Ihren Schmelzpuncten zufolge stehen sie zu der Brombenzoësäure in derselben Beziehung wie Chlordracylsäure und Chlorsalylsäure zur Chlorbenzoësäure.

(Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 121.)

Ueber Distyrol, ein neues Polymere des Styrols. Von *E. Erlenmeyer.* Zimmtsäure, mit wässriger Bromwasserstoffsäure von 1,35 spec. Gew. in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 150—240° erhitzt, zersetzte sich der Hauptsache nach in Kohlensäure und ein dickes, in Wasser untersinkendes Oel C_nH_n. Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew. und Schwefelsäure (1 Th. Hydrat und 2 Th. Wasser) gaben dasselbe Resultat. Mit Brom bildete das Oel ein krystallinisches Bromür $C_{16}H_{16}Br_2$, woraus der Verf. den Schluss zieht, dass das Oel selbst *Distyrol* $C_{16}H_{16}$ sei. Beim Erhitzen auf 200° geht es nicht in Metastyrol über, aber gewöhnliches Styrol verwandelt sich beim mehrstündigen Erhitzen mit Salzsäure von 1,12 spec. Gew. auf 170° zum grossen Theil in Distyrol, ohne dass sich Metastyrol bildet. Wahrscheinlich wird deshalb die Zimmtsäure bei den angegebenen Bedingungen in Kohlensäure und Styrol zerlegt und

letzteres verwandelt sich weiter in Distyrol. Mit Wasser allein erhitzt, wird die Zimmtsäure selbst bei 230° nicht bemerkbar zersetzt, im trocknen Zustand giebt sie langsam bei 240°, rascher bei 270° Kohlensäure ab. Ob dabei auch Distyrol oder Metastyrol (Tristyrol?) entsteht, wird der Verf. später mittheilen. (Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 122.)

Ueber die rationellen Formeln der Flechtenstoffe. Von *Ed. Grimaux.* Menschutkin (s. diese Zeitschr. N. F. I, 114) betrachtet die Orsellinsäure als zweibasisch und dreiatomig[1]), während diese Säure jedenfalls einbasisch und dreiatomig ist, denn sie liefert nur eine Reihe von Salzen und verwandelt sich unter Verlust von Kohlensäure in einen neutralen, zweiatomigen Körper, das Orcin $C_7H_8O_2$. Jedesmal aber, wenn eine Säure sich glatt in Kohlensäure und eine andere Verbindung spaltet, besitzt diese eine Basicität und eine Atomigkeit d. h. ein Atom Sauerstoff im Radical und ein Atom ausserhalb desselben weniger, als die ursprüngliche Säure. So liefert die einbasische aber zweiatomige Salicylsäure das neutrale Phenol, die Phtalsäure unter Verlust von CO_2 Benzoësäure und unter Verlust von $2CO_2$ Benzol. Wendet man dies auf die Orsellinsäure an, so erhält diese die Formel $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_8H_5O}\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$, denn das daraus entstehende Orcin $\left.\begin{matrix}C_7H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_2$ ist unzweifelhaft zweiatomig. Dies zeigt schon die von Hesse daraus dargestellte *Disulfoorcinsäure*, die wahrscheinlich $\left.\begin{matrix}(SO_2)_2\\C_7H_6\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ ist, noch deutlicher aber die neuere Untersuchung von de Luynes, welcher ausser andern Derivaten, eine Verbindung $\left.\begin{matrix}C_7H_6\\(C_2H_3O)_2\end{matrix}\right\}O_2$ darstellte. Die Formeln von Menschutkin müssen daher in folgende umgeändert werden:

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_8H_5O}\\\overset{''}{C_8H_5O}\\H_4\end{matrix}\right\}O_5 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_4H_6}\\(\overset{'''}{C_8H_5O})_2\\H_6\end{matrix}\right\}O_8 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_4H_6}\\\overset{'''}{C_8H_5O}\\H_5\end{matrix}\right\}O_6$$

Lecanorsäure Erythrin Pikroerythrin.

(Bull. de la soc. chim. 1865, Juin 410.)

Einfache Gewinnungsweise des Selen's aus dem Schlamme der Schwefelsäure-Fabriken. Von Prof. Dr. *Boettger.* Der Verf. empfiehlt den zuerst durch öfteres Auswaschen mit Wasser von freier Säure befreiten Schlamm mit einer conc. Lösung von neutralem schwefligsauren Natron anhaltend zu kochen, bis derselbe in Folge der Bildung von unterschwefligsaurem

1) Wir finden in der Abhandlung von Menschutkin diese Annahme nicht. M. betrachtet vielmehr die Orsellinsäure als eine einbasische aber zweiatomige Säure. F.

Natron und dessen gleichzeitiger Zersetzung, eine seines Bleigehaltes wegen *ganz schwarze* Farbe angenommen hat, und dann durch ein doppeltes Papierfiltrum die Lösung tropfenweise in verdünnte Salzsäure fallen zu lassen. Das durch das schwefligsaure Natron aufgelöste Selen scheidet sich momentan in zinnoberrothen dicken Flocken ab, die falls ihnen noch etwas Fremdartiges anhängen sollte, durch eine nochmalige ganz gleiche Behandlungsweise vollkommen gereinigt werden können. (Journ. f. pr. Ch. 94, 439).

Ueber ein albuminartiges Ferment des Harns. Von *A. Béchamp.* Albuminfreier, filtrirter Harn wird mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Alkohols von 88—90 % versetzt. Es scheidet sich bald ein flockiger Niederschlag aus, der mit Alkohol von 75% gewaschen wird. Er besteht aus einem Gemenge von phosphorsauren Erden und einem Albuminat. Die Menge des Letzteren beträgt von 1 Liter Harn 0,3 bis 0,65 Grm., sie scheint mit dem Alter, Geschlecht und Tageszeit zu schwanken. — Aus dem gefällten Gemenge lässt sich durch Wasser das Albuminat ausziehen. Die Lösung desselben stösst beim Eintrocknen den Geruch nach gebranntem Horn aus und hinterlässt eine alkalische Asche. Mit Millon's Reagenz giebt sie Proteinreaction. Stärkekleister wird durch Digeriren mit diesem Albuminat bei 60—70° dünnflüssig und nach einigen Stunden in Zucker verwandelt. Eine zum Kochen erhitzte Lösung des Albuminats verliert aber die Eigenschaft, als Ferment zu wirken. Wegen des Gehaltes an diesem Ferment hat auch der filtrirte Harn die Eigenschaft die Stärke in Zucker zu verwandeln, eine Eigenschaft die er durch Aufkochen verliert.

Dieses lösliche Ferment, das der Verf. *Nefrozymase* nennt, hat er auch im Hunde- und Kaninchenharn aufgefunden. Es braucht übrigens 36 Mal mehr Zeit, um dieselbe Menge Stärke in Zucker zu verwandeln, als ein gleiches Gewicht Diastase oder Speichel. Wie Letztere ist das Ferment ohne Wirkung auf Rohrzucker. Wahrscheinlich bildet es sich in der Niere aus den Albuminaten des Blutes. (Compt. rend. 60, 445).

Ueber eine neue Entstehungsweise der Trichlorphenylsäure. Von Dr. *Max Vogel.* Wenn man durch eine wässrige Lösung von phenylschwefelsaurem Kali einen starken Strom von Chlorgas leitet, so entsteht Trichlorphenylsäure neben saurem schwefelsaurem Kali und Salzsäure nach der Gleichung:

$$C_6H_5KSO_4 + 6Cl + H_2O = C_6H_3Cl_3O + SKHO_4 + 3HCl.$$

Die Flüssigkeit erwärmt sich dabei stark und es scheidet sich alsbald ein weisser pulvriger Niederschlag aus, der jedoch neben Trichlorphenylsäure noch andere Chlorsubstitutionsproducte der Phenylsäure enthält. (Journ. f. pr. Ch. 94, 449).

Ueber das Aethylenviolett. Von Dr. *M. Vogel.* Der Verf. hat versucht, das im Handel vorkommende Dahliablau, welches gewöhnlich durch Behandlung von Rosanilin mit Jodäthyl dargestellt wird, mittelst Chloräthyl, Einfach- und Zweifach-Schwefeläthyl und Chloroform zu erhalten. Alle diese Körper wirkten aber selbst in der Hitze nicht auf Rosanilin ein. Lässt man aber Aethylenbromid oder -jodid auf Rosanilin oder Fuchsin, am besten in alkoholischer Lösung einwirken, so entsteht eine prachtvoll violette Farbe, welche sich ganz so verhält wie das mittelst Jodäthyl dargestellte Product und vermuthlich $C_{20}H_{16}(C_2H_4)_2N_3J$ ist. Aethylen-

chlorid wirkt nicht ein auf Rosanilin. Auch Chloracetyl und Chlorbenzoyl brachten beim Erhitzen mit Anilinroth keine merkbare Farbenveränderung hervor. Als aber eine *alkoholische* Lösung des Roth's mit Chlorbenzoyl gekocht wurde, entstand ein Product, welches der Wolle eine schön braunrothe Nüance mit einem Stich in's Bläuliche ertheilte.

(Journ. f. pr. Ch. 94, 450)

Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Anilin und Anilinfarben. Von Dr. *M. Vogel.* Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Anilin und Anilinfarben in wässriger oder alkoholischer Lösung entsteht als Endproduct ohne Ausnahme ein gelber Farbstoff, aber der aus Anilin entstehende ist verschieden von dem aus den Lösungen der Anilinfarben resultirenden, da er gerade die entgegengesetzten Reactionen zeigt. Während nämlich das aus Anilinfarben entstehende Gelb durch Alkalien geröthet und durch Säuren wieder gelb gefärbt wird, führen umgekehrt, wie schon Mène beobachtet hat, Säuren den Farbstoff aus Anilin in Roth über und dieses Roth wird auf Zusatz von Alkalien wieder gelb. Der in den Lösungen der Anilinfarben durch Einwirkung von Salpetrigsäuregas als Endproduct gebildete gelbe Farbstoff ist für alle Anilinfarben, der Reaction nach, derselbe Körper. Der Verf., der diesen Farbstoff *Zinalin* nennt, hat das aus Rosanilin erhaltene Product untersucht und die Formel $C_{20}H_{19}N_2O_6$ als den einfachsten Ausdruck der Zusammensetzung gefunden. Das Zinalin bildet zerrieben ein zinnoberrothes Pulver, schmilzt schon unter 100^0, stösst bei höherer Temperatur gelbe Dämpfe aus, entzündet sich plötzlich und verpufft. In kaltem Wasser ist es unlöslich, beim Kochen mit Wasser wird es in geringer Menge mit gelber Farbe gelöst, während das Ungelöste zu einer blättrigen, durchsichtigen Masse zusammenschmilzt, die viel Aehnlichkeit mit Schellack besitzt. In Alkohol, zumal in heissem, in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist das Zinalin löslich und lagert sich beim Verdunsten des Lösungsmittels als durchsichtige, schön gefärbte Masse ab. Concentrirte Säuren lösen den Farbstoff mit goldgelber Farbe, Wasser scheidet ihn aus dieser Lösung in gelben Flocken wieder aus; conc. Alkalien lösen ihn mit brauner Farbe. Das Zinalin ist ein wahrer Farbstoff, es färbt Wolle und Seide schön gelb mit röthlichem Ton und die gefärbten Zeuge halten sich an der Luft und am Lichte fast unverändert. Mit Zinalin gefärbte Seide wird in einer Ammoniakatmosphäre prachtvoll purpurroth, an der Luft wird aber schon nach kurzer Zeit die gelbe Farbe regenerirt. (Journ. f. pr. Ch. 94, 453).

Ueber ein krystallisirtes Hydrat (?) des Phenols. Von *F. C. Calvert.* Schüttelt man 4 Theile Phenol mit 1 Theil Wasser gut durcheinander und kühlt das Gemenge auf 4° ab, so bedecken sich die Wände des Gefässes mit feinen sechsseitigen, rhombischen Prismen. Dieser neue Körper löst sich in Wasser, Alkohol und Aether und schmilzt bei 16°. Die Analyse der zwischen Fliesspapier abgepressten Krystalle führte zur Formel $C_{12}H_6O_2 + HO$. Beim Destilliren dieses Hydrates entweicht erst Wasser und dann bei 187° siedendes Phenol.

Bringt man reines Phenol mit möglichst concentrirter Kalilauge zusammen, so erhält man eine feste weisse Masse, die nach wiederholtem Abpressen zwischen Fliesspapier krystallisirtes *Phenol* hinterlässt, verunreinigt durch etwas Alkali.

Phenol und Phenolhydrat lösen beim Erhitzen Bleioxyd und bilden eine feste Verbindung, die durch Waschen mit Wasser vom überschüssigen Phenol befreit, nach der Formel $C_{12}H_6O_2 + 2PbO$ zusammengesetzt ist.

In dem Niederschlag, den Bleiessig in einer Phenollösung erzeugt, fand der Verf. 64% und 68, 2% PbO [1]). Siedendes Wasser entzieht diesen Niederschlägen beim Waschen das meiste Phenol.

(Journ. of the chem. soc. (2) 3, 66).

Ueber die Zusammensetzung des Wassers des artesischen Brunnens in St. Petersburg. Von *H. Struve.* Das Bohrloch dieses Brunnens ist 658 Fuss tief. In 24 Stunden fliessen 108000 Cub.-Fuss Wasser aus. Als auf die Mündung des Bohrlochs eine enge Röhre aufgesetzt wurde, sprang das Wasser noch 21 Fuss hoch. Die Temperatur des Wassers ist + 9°, 75. Es ist vollkommen krystallhell und hat einen salzigen Geschmack, wie abgestandenes Selterswasser. Beim Stehen an der Luft trübt es sich nicht, beim Kochen entweicht Kohlensäure und es werden kohlensaure Salze gefällt. Spec. Gew. bei 14° = 1, 0030. Das Wasser reagirt schwach alkalisch.

In 10,000 Thl. Wasser sind enthalten:

Chlornatrium	31,450
Chlorkalium	0,611
Chlorlithium	Spuren
Chlorcalcium	2,232
Chlormagnesium	2,204
Brommagnesium	0,306
Jodmagnesium	Spuren
Kieselsäure	0,115
Doppelt kohlens. Natron	0,949
" " Magnesia	0,307
" " Kalk	1,2942
" " Baryt	0,0258
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0060
" Manganoxydul	0,0024
Freie Kohlensäure	0,2030
Summa	39,7074.

Auffallend ist die Anwesenheit von Baryt und die dadurch bedingte völlige Abwesenheit von Schwefelsäure im analysirten Wasser. Aus der Analyse ergiebt sich aber auch noch ferner das interessante Resultat, dass der artesische Brunnen in St. Petersburg eine überraschende Uebereinstimmung zeigt mit den *Kreuznacher* Mineralquellen. Dieselben Bestandtheile kommen in demselben relativen Verhältnisse vor, nur der absolute Salzgehalt ist im Petersburger Wasser ein geringerer. Der Hauptbrunnen in Münster am Stein ist 2½ Mal so stark, wie der Petersburger.

Auf die interessanten geologischen Spekulationen, zu denen der Verf. durch die Analysen des Wassers in geringerer Tiefe, sowie der durchbohrten Gebirgsschichten, gelangt, können wir hier nicht näher eingehen. Nur soviel wollen wir herausheben, dass das artesische Wasser in St. Petersburg seinen Ursprung weder einem einfachen Auslaugungsprocess der sedimentären Schichten, noch einem continuirlichen Filtrations- oder Diffusionsprocess des Meerwassers verdankt. Der Ursprung dieses Wassers ist nach dem Verf. in das Innere der Erde zu verlegen.

(Mém. de l'acad. imp. des sc. de St. Pét. [7] T. 8. No 11.)

Ueber das Aethyl-Thymol. Von *E. Jungfleisch.* Um diese Verbindung darzustellen, wird reines krystallisirtes Thymol durch gelindes Erwärmen

1) Runge fand 65, 08%. (Gmelin, Handbuch V, 635). B.

geschmolzen und mit Natrium behandelt. Unter Entwicklung von Wasserstoff bildet sich Natriumthymolat $C_{10}H_{13}NaO$. Bei dieser Reaction muss das Thymol im Ueberschuss bleiben, damit die Masse nicht ihre Flüssigkeit vollständig verliert. Man fügt darauf eine dem aufgelösten Natrium entsprechende Menge Jodäthyl hinzu, erhitzt 24 Stunden auf 100° am besten in zugeschmolzenen Röhren, wäscht das Product mit Wasser und Alkali, trocknet mit Chlorcalcium und reinigt durch fractionirte Destillation. — Das Aethyl-Thymol ist eine farblose bewegliche Flüssigkeit, von aromatischem, an Mohrrüben erinnerndem Geruch und brennendem Geschmack. Es ist leichter als Wasser und unlöslich darin, dagegen leicht löslich in Aether und Alkohol. Es siedet ohne Zersetzung bei 222°, oxydirt sich aber langsam, wenn es bei erhöhter Temperatur längere Zeit mit der Luft in Berührung ist und nimmt einen campherartigen Geruch an. Kalilauge wirkt selbst in der Wärme nicht darauf ein. Conc. Schwefelsäure löst es unter geringer Wärmeentwickelung und bildet eine in Wasser lösliche Verbindung, welche der Verf. genauer untersuchen will.

(Bull. de la soc. chim. Juill. 1865. 17).

Ueber das kohlensaure Natronkali. Von *Franz Stolba.* Bei der Reinigung einer ansehnlichen Quantität Melassen-Pottasche erhielt der Verf. eine grössere Menge des zuerst von v. Fehling beschriebenen Salzes NaO,CO_2+KOCO_2+12HO in sehr schönen, klinorhombischen, durch Flächenreichthum ausgezeichneten Krystallen. Im krystallisirten Zustand hatte das Salz das spec. Gew. 1,6088—1,6334 (bei 14°) in geschmolzenem 2,5289—2,5633 (bei 14°), es löste sich in 0,75 Th. Wasser von 12°,5, in 0,54 Th. von 15° und die bei 15° gesättigte Lösung hatte das spec. Gew. 1,36571. Beim Umkrystallisiren aus Wasser wird das Salz zersetzt, man erhält Krystalle, die mehr kohlensaures Natron und mehr Wasser enthalten, und eine an freiem kohlensauren Kali reiche Mutterlauge; das Umkrystallisiren gelingt jedoch, wenn man dazu eine Lösung von kohlensaurem Kali anwendet und durch die Quantität des überschüssigen kohlensauren Kali's ist sowohl der Zusammenhang, wie auch der Flächenreichthum der Krystalle bedingt. Das geschmolzene und wieder erstarrte Salz zeigt an den Bruchflächen eine ausgezeichnete fasrige Textur, mitunter so schön wie beim Atlasspath, bei langsamem Erkalten wird die Textur körnig. Es ist ziemlich hygroskopisch. (Journ. f. pr. Ch. 94, 406.)

Neue Synthesen der Ameisensäure. Von Dr. med. *R. L. Maly.* Der Verf. hat die Entstehung von Ameisensäure nachgewiesen:

1) bei der Einwirkung von flüssigem Natriumamalgam auf eine wässrige Lösung von kohlensaurem Ammon.

2) beim Eintragen eines Gemenges von Zinkpulver (granulirt) und kohlensaurem Zink in heisse Kalilauge.

Als aber aus einem Kolben mittelst reinem Zink und Marmor Kohlensäure und Wasserstoff gleichzeitig entwickelt wurden, entstand keine Spur von Ameisensäure. Dasselbe negative Resultat wurde erhalten, als das Zink mit Natriumamalgam vertauscht wurde.

Aus diesen Versuchen zieht der Verf. den Schluss, dass zur Synthese der Ameisensäure 1) Wasserstoff im statu nascendi 2) Kohlensäure im Momente der Uebertragung und 3) Gegenwart einer kräftigen Basis erforderlich sind. (Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 118.)

Ueber die Einwirkung des Broms auf Kampher. Von *W. H. Perkin.* Der Verf. hat die Versuche von Swarts (Jahresb. 1862, 462) über die Einwirkung des Broms auf Kampher bestätigt, nur findet er den Siedepunkt des *gebromten Kamphers* zu 274°, während ihn Swarts bei 264° fand. Auch soll nach dem Verf. der gebromte Kampher langsam bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren, während Swarts angiebt, dass dieser Körper nicht so in den Gläsern sublimirt, wie gewöhnlicher Kampher.

Als der Verf. den gebromten Kampher mit alkoholischem Ammoniak 12 Stunden lang auf 180° erhitzte, trat eine geringe Zersetzung ein. Es bildete sich Bromammonium und eine sehr geringe Menge einer organischen Base.

Uebergiesst man gebromten Kampher mit Brom, so verflüssigt sich Ersterer, wie es scheint, ohne Wärmeentwickelung. Ist nicht zu viel Brom zugesetzt worden, so erstarrt die Masse allmälig krystallinisch und es entsteht eine Verbindung, welche dem direkten Additionsprodukt des Broms an Kampher ($C_{10}H_{16}O + Br_2$) nicht unähnlich ist. Die Verbindung scheint die Zusammensetzung $C_{10}H_{15}BrO.Br_2$ zu besitzen. Erhitzt man sie, so zersetzt sie sich unter Entwickelung von BrH und man erhält beim Erkalten einen krystallinischen Körper, wahrscheinlich *zweifach gebromten Kampher* $C_{10}H_{14}Br_2O$. (Journ. of the chem. soc. [2] 3, 92.)

Ueber einige Reaktionen der Salpetersäure. Von *Dietzenbacher.* Die oxydirenden Eigenschaften der Salpetersäure werden durch Zusatz von etwas Nordhäuser Schwefelsäure sehr erhöht. So wird z. B. Stangenschwefel durch diese Säure schon in der Kälte leicht oxydirt. *Phosphor* entzündet sich in einem Gemenge gleicher Volumen rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure. Der Versuch ist nicht ohne Gefahr. *Rother Phosphor* wird in der Kälte von rauchender Salpetersäure nur langsam angegriffen. In dem Gemenge von Salpetersäurehydrat und rauchender Schwefelsäure entzündet er sich.

Erhitzt man ein Gemenge von conc. NO_5 und rauch. SO_3 in einer Retorte, so entwickelt sich in der Siedehitze viel reines Sauerstoffgas. In dem Gemenge dieser Säuren wird *Arsen* schon in der Kälte zu AsO_3 oxydirt, *Kohle* und *Kienruss* brennen darin mit vielem Glanz. Ebenso verhalten sich Letztere in dem Gemenge von rauch. NO_5 und wasserfreier PO_5.

Leicht oxydirbare Metalle verhalten sich aber merkwürdigerweise sehr indifferent gegen das Gemenge von NO_5 und rauch. SO_3. So wird z. B. *Zink* bei mehrtägigem Liegen in diesem Gemisch und selbst in der Siedehitze nicht davon angegriffen. Ebenso verhalten sich *Eisen*, *Kupfer* und *Zinn*. Das Eisen wird dadurch nicht passiv.

Das Gemenge gleicher Volumina rauch. NO_5 und rauch. SO_3 verwandelt Baumwolle in wenigen Secunden in Schiessbaumwolle, die in Aether-Weingeist löslich ist. Baumwolle, welche nur theilweise in dieses Gemisch eingetaucht wird, entzündet sich und verbrennt mit lebhafter Flamme unter Entwickelung von viel salpetrigen Dämpfen.

(Compt. rend. 60, 1022.)

Ueber das Vorkommen des Cäsium's und Rubidium's in einem plutonischen Silicatgestein der Rheinprovinz. Von Dr. *Hugo Laspeyres.* Der Verf. hat in dem Melaphyr aus dem schmalen Lager, welches der Tunnel der

Rhein-Nahe-Eisenbahn kurz vor dem Dorfe Norheim oberhalb Kreuznach am Fusse der Rothenfelsen durchschneidet, etwa 0,00038 Proc. Cäsiumoxyd und 0,000298 Proc. Rubidiumoxyd gefunden.
(Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 349.)

Ueber das Vorkommen von Rubidium, Vanadin u. a. im Basalt. Von *Th. Engelbach.* Der Verfasser hat den Basalt von Annerod (Giessen) einer eingehenden Prüfung auf die in kleinen Mengen darin enthaltenen Bestandtheile unterworfen und einen bedeutend höheren Gehalt an Rubidium darin gefunden, als der von Laspeyres für den Melaphyr angegebene. Cäsium wurde nicht gefunden, aber Kupfer (0,014 Proc.) — Kobalt, Blei und Zinn (spurweise) — Titansäure (durchschnittlich über 1 Proc.) — Chromoxyd (im Mittel 0,026 Proc.) und Vanadinsäure (0,012 Proc.). Chrom und Vanadin wurden auch im Basalt von Geiselstein, im Trachydolerit von Londorf, im Nephelindolerit von Meiches und im Posidonomieenschiefer von Giessen nachgewiesen. (Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 123).

Ueber Phosphormagnesium. Von *Th. P. Blunt.* *Phosphormagnesium* PMg_3 bildet sich beim Glühen von Magnesium in einem Strom von Phosphordampf. Man bringt in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase zwei Schiffchen, von denen das eine mit Phosphorstücken und das andere mit Magnesiumfeile angefüllt ist und verdrängt sorgfältig alle Luft durch einen Strom trockner Kohlensäure. Man erhitzt dann das Schiffchen mit der Magnesiumfeile zu einer starken Rothgluth und hierauf auch gelinde den Phosphor. Es tritt sofort eine lebhafte Verbrennung ein, worauf man noch eine Zeitlang mit dem Erhitzen und dem Darüberleiten von Phosphor fortfährt. Eine kleine Menge Magnesium bleibt trotzdem immer unverbunden. — Das so erhaltene Phosphormagnesium bildet eine lose zusammenhängende schwarze Masse, die leicht in ein, dem Lampenschwarz sehr ähnliches Pulver zerfällt. Es ist sehr beständig. Von verd. Salzsäure wurde es selbst nach wochenlanger Berührung nicht verändert. Beim Kochen mit Schwefelsäure, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, wurde es nicht gelöst. Selbst kochendes Königswasser löst es nur sehr langsam. Bei Abschluss der Luft kann es ohne Zersetzung bis zur Rothgluht erhitzt werden. In einem Luftstrome geglüht, wird es oxydirt. Die Analyse der Verbindung wurde auf synthetische Weise ausgeführt, indem eine gewogene Menge Magnesium in einem Strom von Phosphordampf geglüht und die Gewichtszunahme des Magnesiums bestimmt wurde. — Vielleicht lässt sich auf dieselbe Weise auch die Zusammensetzung des *Phosphorcalciums* genau ermitteln. (Journ. of the chem. soc. [2] 3, 106).

Vorläufige Notiz über den Farbstoff von Pezisa aeruginosa. Von *A. Crum Brown.* Der Verf. benutzte zu seinen Versuchen zum Theil den Pilz selbst, grösstentheils aber das Holz, auf welchem der Pilz gewachsen war. Dieses Holz wurde nach dem Zerkleinern auf einen mit Asbest verstopften Trichter gebracht und mit conc. Salpetersäure übergossen. Nach zwei- bis dreimaligem Daraufgiessen der durchgelaufenen Säure war Letztere ganz gesättigt und die dunkelgrüne saure Flüssigkeit schied auf Zusatz von Wasser einen hellgrünen, flockigen Niederschlag aus, indem die überstehende Flüssigkeit fast farblos wurde. Der Niederschlag ist unlöslich in verd. Salpeter-

säure, löst sich aber in Wasser. Er konnte daher nicht durch Wasser gewaschen werden und wurde deshalb auf den Dialysator gebracht. Dann löste man den Rückstand in der geringsten Menge verdünnten Ammoniaks, brachte die filtrirte Lösung wieder auf den Dialysator und fällte mit Salzsäure. Die beigemengten Salze wurden endlich nochmals durch Dialyse entfernt und der graue Rückstand im Vacuum getrocknet.

Die Substanz zeigte alle Eigenschaften der von Fordos entdeckten *Xylochloersäure* (Jahresb. 1863, 564). Sie löst sich in Alkalien mit brauner Farbe und wird daraus durch verdünnte Säuren wieder gefällt. Lässt man aber die Lösung in überschüssigem Alkali auch nur einige Minuten stehen, so fällen Säuren einen braunen, schleimigen Niederschlag. Dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn man die wässrige oder alkalische Lösung auf 100° erhitzt. Die neutrale ammoniakalische Lösung giebt mit fast allen Metalllösungen schmutzig grüne oder braune Niederschläge. Mit festem Kali geschmolzen, entwickelt sich viel Ammoniak. Die Substanz ist also stickstoffhaltig. — (Proc. of the roy. soc. of Edinb. 5, 439).

Ueber die Funktion der Blätter. Von *Boussingault*. Der Verf. zieht aus mehreren Versuchsreihen folgende Schlüsse:

1) die in einer Atmosphäre von reiner Kohlensäure dem Sonnenlicht ausgesetzten Blätter zersetzen dieses Gas gar nicht, oder ausserordentlich langsam.
2) die Blätter, welche aber in einem Gemenge von Kohlensäure und Luft dem Sonnenlicht ausgesetzt werden, zersetzen sehr rasch die Kohlensäure. — Der Sauerstoff scheint an dieser Reaction keinen Antheil zu nehmen.
3) die dem Sonnenlicht ausgesetzten Blätter zersetzen die Kohlensäure auch, wenn Letztere mit Stickstoff oder Waserstoff gemengt ist.

Der Verf. findet in diesem Verhalten der Blätter eine auffallende Analogie mit dem Verhalten des Phosphors bei seiner langsamen Verbrennung. So leuchtet der Phosphor nicht in reinem Sauerstoff, wohl aber in einem Gemenge von Luft und Sauerstoff u. s. f.

Ueber die Wirkung des Natriumamalgams auf einige Metallsalze. Von *N. Bunge*. Eisenchlorid und Chromchlorid werden in saurer Lösung durch Natriumamalgam rasch reducirt, anfänglich zu Chlorüren, bei weiterer Einwirkung, aber zu Metallen, die mit dem Quecksilber Amalgame bilden. Die Reduction des Eisenchlorids zu Eisenchlorür und die des letzteren zu Metall. Eisen findet gleichzeitig statt. Chlor-, Brom- und Jodsilber werden ebenfalls rasch und vollständig reducirt, wenn man sie in Form eines groben Pulvers mit wenig Wasser übergiesst und mit einem blanken und, wenn möglich, flachen Stücke Natriumamalgam bedeckt. (Chem. Centralbl. 1865, 258).

Ueber die Nachweisung der Weinsäure bei Gegenwart von Borsäure. Von Prof. *C. Barfoed*. Weinsäure und Borsäure bilden, wie bekannt, gemeinsam Verbindungen mit den Alkalien, welche sehr leicht löslich sind. Die allgemeine Regel, dass Kali und Weinsäure einander niederschlagen, wenn die Lösung sauer ist, hält also bei Anwesenheit von Borsäure nicht Stich.

Das Kali lässt sich indess auch bei Anwesenheit einer verhältnissmässig grösseren Menge Borsäure nachweisen, wenn man nur eine grössere Menge Weinsäure, als gewöhnlich und eine passende Menge kohlensaures Natron zusetzt und die Mischung noch länger, als sonst stehen lässt. Schwieriger aber ist in einem solchen Falle die Erkennung kleiner Mengen von Weinsäure mittelst Kalisalze. Der Verf. hat sich überzeugt, dass dies indess leicht bei Anwendung von Fluorkalium gelingt. Dieses Salz bildet mit der Borsäure Fluorborkalium und die Fällung des Weinsteines wird nicht allein nicht verhindert, sondern geschieht vollständiger als sonst, weil der Niederschlag in der fluorborkaliumhaltigen Flüssigkeit weit schwieriger löslich ist, als in reinem Wasser. (Zeitschr. f. anal. Ch. III, 292).

Erkennung der Vergiftung mit Kohlenoxyd. Von *F. Hoppe-Seyler.* Das mit Kohlenoxyd behandelte Blut zeigt im Sonnenspectrum untersucht, bei passender Verdünnung fast genau dieselben Absorptionsstreifen, wie sauerstoffhaltiges Blut (vergl. diese Zeitschr. N. F. I, 216), fügt man aber Schwefelammonium hinzu, so verschwinden die Streifen nicht im Verlaufe mehrerer Tage, während das kohlenoxydfreie aber sauerstoffhaltige Blut nach einigen Minuten nur einen Absorptionsstreif in der Mitte zwischen den Spectrallinien D und E zeigt, wenn es mit Schwefelammonium versetzt war. An dieser Unveränderlichkeit der Streifen kann man den Kohlenoxydgehalt des Blutes erkennen und es gelingt bei Thieren, die man mit wenig Kohlenoxyd allmählich vergiftet hat, recht gut, auf diese Weise im Blute das Kohlenoxyd mit Evidenz nachzuweisen. Es ist zweckmässig dabei das Blut zur Untersuchung mit dem Spectralapparate stark zu verdünnen. Zahlreiche Fälle haben bewiesen, dass nach der Vergiftung von Menschen und Thieren mit Kohlenoxyd in atmosphärischer Luft ziemlich schnelle Erholung eintritt, wenn die Vergiftung nicht bis unmittelbar zum beginnenden Tode gedauert hat, und Pokrowsky (Virchow's Arch. 30, 525) hat gezeigt, dass bei dieser Reconvalescenz kein Kohlenoxyd, sondern mehr als gewöhnlich Kohlensäure ausgeathmet wird. Auch das mit Kohlenoxyd behandelte defibrinirte Blut verliert seinen Kohlenoxydgehalt beim Stehen an der Luft allmählich, in forensischen Fällen ist daher schnelle Untersuchung geboten. Mehrere Tage können indess bei mittlerer Temperatur vergehen, ehe der Kohlenoxydgehalt bemerkbar abnimmt. (Zeitschr. f. anal. Ch. 3, 439.)

Neues Verfahren, galvanoplastisch zu copirende Gegenstände leitend zu machen. Von *L. Berlandt.* Der Abdruck wird mit schwachen Weingeist überall benetzt, um die Bildung der Luftblasen zu vermeiden, mit destillirtem Wasser abgespült und noch nass mit einer Lösung von salpetersaurem Silber (1 Th. in 4 Th. Wasser) übergossen, nach einigen Minuten die überschüssige Flüssigkeit abgegossen und mit einer Lösung von Eisenvitriol (1 Th. in 3 Th. Wasser) übergossen. Nach 5 Minuten lässt man abtropfen, behandelt wieder mit Silberlösung und dann mit Eisenvitriol 3 – 4 mal, bis die Oberfläche von reducirtem Silber eine weissgraue Farbe bekommt. Hierauf wird der Abdruck mit reinem Wasser abgespült und der Einwirkung des electrischen Stromes unterworfen. Im ersten Augenblicke überdeckt sich der ganze Abdruck mit einer dünnen Kupferschicht von dunkelbrauner Farbe und nach einigen Minuten bekommt die Schicht, welche fest anhaftet, eine natürliche Kupferfarbe.

(Arch. der Pharm. 121, 54.)

Ueber die Wirkung des Chlors auf arsenige Säure. Von *Ch. L. Bloxam.* Ein Versuch Chlorarsen durch Ueberleiten von Chlor über ein erhitztes Gemenge von arseniger Säure und Holzkohle darzustellen, gab dem Verf. ein ungünstiges Resultat. Er erhitzte deshalb sehr vorsichtig pulverisirte arsenige Säure im Chlorstrome und erhielt hierbei bei 130,6° — 131,1° siedendes $AsCl_3$. Im Rückstand blieb eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einem durchsichtigen Glase erstarrte, bei fortgesetztem Erhitzen im Chlorstrome sich aber gänzlich unter Entwickelung von Sauerstoff verflüchtigte. Dieser Rückstand enthielt neben etwas HCl arsenige- und Arsen-Säure in wechselndem Verhältniss [1]. Als der Verf. die Dämpfe von arseniger Säure über erhitzte Arsensäure leitete, schmolz letztere sofort, und er erhielt einen glasartigen Körper vollkommen dem oben beschriebenen Rückstand analog. Aber nur wenn auf 1Aeq.AsO_5 2Aeq.AsO_3 angewendet wurden, erhielt der Verf. eine vollkommen durchsichtige Verbindung. Demnach wirkt Chlor auf arsenige Säure nach der Gleichung ein:

$$11AsO_3 + Cl_6 = 2AsCl_3 + 3(2AsO_3.AsO_5)$$

und damit stimmt in den am besten geleiteten Versuchen die erhaltene Menge $AsCl_3$ und glasigen Rückstandes überein.

Die Verbindung $AsO_5 2AsO_3$ ist schwer rein zu erhalten, denn sie zersetzt sich schon wenig oberhalb der Temperatur, bei welcher die letzten Antheile AsO_3 entweichen.

Der Verf. empfiehlt die obige Reaction zur Darstellung von $AsCl_3$.

(Journ. of the chem. soc. [2] 3, 62).

Neue Untersuchungen über die chemische Constitution von Guignet's Grün. Von *Scheurer-Kestner* [2]). Der Verf. hat gefunden, dass sich das Grün von Guignet auch ohne Substanzen darstellen lässt, welche Kali oder ein anderes Alkalisalz enthalten. Wenn man bei der gewöhnlichen Bereitungsweise das saure chromsaure Kali durch Chromsäure ersetzt, erhält man eine grüne aufgequollene Masse, welche in Wasser unter Wärmeentwicklung zerfällt und grünes Chromoxydhydrat absetzt, während Borsäure sich auflöst. Das auf diese Weise erhaltene grüne Hydrat besitzt dieselben Eigenschaften und dieselbe Zusammensetzung wie Guignet's Grün.

Wendet man Chromoxydhydrat an, so ist das Resultat ebenfalls dasselbe. Das Chromoxydhydrat wurde durch Fällung einer Chromalaunlösung mit Natron dargestellt, gut gewaschen, bei 100° getrocknet und mit überschüssiger Borsäure gemischt. Bei Rothglühhitze schmilzt das Gemisch und nimmt allmählich eine schön grüne Farbe an, es bildet sich wasserfreies borsaures Chrom und das Wasser der Borsäure und des Hydrat's entweicht. Das borsaure Chrom zersetzt sich in Berührung mit Wasser und giebt einen reichlichen Niederschlag von grünem Chromoxydhydrat, welches mit Guignet's Grün identisch ist.

Wenn man das Grün mit gewöhnlichem Oxydhydrat oder mit Chromsäure bereitet, muss die Menge der Borsäure vergrössert werden, damit die Masse leichter schmelze.

Es folgt hieraus, dass sich bei der Darstellung von Guignet's Grün zuerst borsaures Chrom bildet, welches durch Wasser, eben so wie das

---

1) Dasselbe hat schon früher R. Weber beobachtet. (Jahresb. f. Chem. 1861, 149). B.

2) Vergl. diese Zeitschr. N. F. I. 350.

borsaure Eisenoxyd und die borsaure Thonerde, in Hydrat und freie Borsäure zersetzt wird. Das Kali im angewandten sauren chromsauren Kali spielt keine Rolle bei der Reaction, sondern dient, indem es sich mit der Borsäure verbindet, nur als Flussmittel.

(Bull. de soc. chim. 1865 Juin 413.)

Ueber die Milch einer Kameelstute. Von *Chalin.* Diese Milch zeichnet sich durch eine vollkommen weisse Farbe aus. Sie enthält viel mehr und viel kleinere Fetttropfen als die Kuhmilch. Sie ist specifisch schwerer als Letztere (gef. = 1,042) und enthält auch mehr Milchzucker (5,8%) und Proteinstoffe (4,0%). (Journ. de ph. et de chim. [4]. 1, 265.

Ueber arsenigsaures Strychnin. Von *F. Ceresoli.* Man löst 3,12 festes Kalihydrat in 40 Gr. Wasser und fügt 3,30 Gr. AsO_3 hinzu. Dann mischt man 2,65 Gr. Schwefelsäurehydrat mit 20 Gr. Wasser und fügt 12 Gr. reines, krystallisirtes Strychnin hinzu. Beim Zusammengiessen der beiden auf 40° erwärmten Lösungen bildet sich ein Niederschlag. Man erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden und filtrirt von dem fast nur noch aus schwefelsaurem Kali bestehenden Niederschlage ab. Das Filtrat wird zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen. Beim Verdunsten des Alkohols krystallisirt das *arsenigsaure Strychnin* in mattweissen Würfeln. Es verwittert an der Luft. Beim Erhitzen entwickelt es erst einen empyreumatischen Geruch und später dicke weisse Dämpfe und den charakteristischen Knoblauchgeruch des Arsens. Es schmeckt bitter und metallisch. Es ist ohne Einfluss auf das polarisirte Licht, löst sich in Alkohol und, weniger leicht, in Aether. 1 Th. arsenigsaures Strychnin löst sich in 10 Thl. siedendem und circa 35 Thl. kaltem Wasser. Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{42}H_{22}N_2O_4.AsO_3$.

(Journ. de pharm. et de chim. [4] 1, 343.

Ueber die chemische Beschaffenheit der Gehirnsubstanz. Von *O. Liebreich.* Das von Blut und Hirnhäuten befreite zu einem feinen Brei zerschnittene Gehirn wurde mit Wasser und Aether geschüttelt und längere Zeit bei 0° stehen gelassen, um Cholesterin und in Wasser lösliche Substanzen zu entfernen, darauf die ungelöste Masse bei 45° mit 85 proc. Alkohol extrahirt und filtrirt. Beim Erkalten auf 0° schied sich aus dieser Lösung ein reichlicher flockiger Niederschlag ab, der abfiltrirt und so lange mit kaltem Aether gewaschen wurde, bis im Filtrat kein Cholesterin mehr nachzuweisen war. Der unter der Luftpumpe getrocknete Rückstand wurde dann mit etwas Wasser befeuchtet und in 45° warmem Alkohol gelöst. Beim Erkalten dieser Lösung schieden sich mikroskopische Krystalle ab, die sich beliebig oft umkrystallisiren liessen. Die Analyse dieses Körpers, welchen der Verf. »*Protagon*« nennt, führte zu der Formel $C_{116}H_{241}N_4PO_{22}$. Aus Alkohol krystallisirt und im Vacuum getrocknet, stellt das Protagon ein leichtes flockig- krystallinisches Pulver dar, welches in kaltem Aether und Alkohol schwer, in warmen leichter löslich ist, aber sich beim Erwärmen mit Alkohol über 55° zersetzt. Mit Wasser quillt es ungemein stark zu einer kleisterartigen Masse auf, mit conc. Lösungen von Chlorcalcium, Kochsalz etc. gekocht, scheidet es sich vollständig in coagulirten Flocken

ab. In Eisessig löst es sich zu einer klaren Flüssigkeit, die beim langsamen Erkalten ähnliche Krystalle, wie die alkoholische Lösung absetzt. Trocken zersetzt es sich schon unter 100°. Beim Kochen mit Barytwasser zerlegt es sich in Glycerinphosphorsäure, mehrere fette Säuren und eine neue vom Verf. „*Neurin*" genannte Base, deren Platindoppelsalz $C_5H_{14}NCl_3Pt$ aus Wasser in sechsseitigen, übereinander geschobenen Tafeln, ähnlich dem salpetersauren Harnstoff krystallisirt und deren salzsaures Salz feine, seidenglänzende, sehr hygroskopische Nadeln bildet.

Der Verf. hält das Protagon für einen primären Bestandtheil des Gehirn's und glaubt, dass alle diejenigen Stoffe, welche man als Cerebrin, Cerebrinsäure, Lecithin u. s. w. und als phosphorhaltige Fette bezeichnete, primär im Gehirn nicht enthalten, sondern entweder Zersetzungsproducte des Protagon's oder Gemische dieser Zersetzungsproducte mit unverändertem Protagon sind. Er hält das Protagon für einen im Organismus sehr verbreiteten Körper und macht darauf aufmerksam, dass die von Virchow zuerst beobachtete und Myelin benannte mikroskopische Formenbildung sehr characteristisch für das Protagon ist, besonders wenn dieses in seinen Zersetzungsproducten gelöst ist. (Ann. d. Ch. u. Ph. 134, 29.)

Ueber die Zusammensetzung des ätherischen Oels der Lorbeeren. Von Dr. *C. Blas.* Bei der Destillation des Lorbeeröls stieg der Siedepunct langsam von 170—250°, über die Hälfte ging unter 200° über und aus diesem Theile wurde durch fractionirte Destillation und schliessliche Rectification über Natrium ein dem Terpentinöl sehr ähnlich riechender Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ erhalten, der bei 164° siedete, bei 15° das spec. Gewicht 0,908 und bei 16° ein Rotationsvermögen von — 23, 35 besass. Die von diesem Kohlenwasserstoff getrennten, höher siedenden Theile des rohen Oeles wurden mit verdünnter Kalilauge in gelinder Wärme digerirt. Das davon nicht gelöste Oel lieferte bei der fractionirten Destillation einen bei 250° siedenden Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{24}$ von 0, 925 spec. Gewicht bei 15° und dem Rotationsvermögen — 7, 227 bei 15°. Aus der alkalischen Lösung schied Schwefelsäure eine grünlich gelbe, flockige Masse ab, die bei ganz gelindem Erwärmen schmolz und nach vollständiger Reinigung sich als Laurinsäure $C_{12}H_{24}O_2$ erwies. Die von Gladstone (Journ. of the chem. soc. [2] II, 1) im Lorbeeröl gefundene Nelkensäure war in dem vom Verf untersuchten Oele nicht nachzuweisen. (Ann. der Ch. und Ph. 134, 1).

Ueber den Kalicit, ein neues Mineral aus Chypis in Wallis. Von *F. Pisani.* In der Sammlung des H. Adam fand der Verf. ein Mineral mit der Ueberschrift: „kohlensaures Kali". Da bis jetzt dieses Salz im Mineralreich nicht beobachtet worden ist, so untersuchte es der Verf. genauer und fand, dass es genau mit dem doppelt kohlensauren Kali der Laboratorien übereinstimmt. Er schlägt daher für dieses Mineral den Namen *Kalicit* vor.

Der Kalicit wurde in Chypis in Wallis unter einem todten Baume gefunden. Der Bildung nach gehört er also, wie der Struwit, der neueren Zeit an. Er bildet salzige Aggregate, die aus unendlich vielen kleinen Krystallen zusammengesetzt sind, in deren Masse man Reste von Holz gewahrt. Das Mineral ist durchscheinend und gelblich.

Beim Erhitzen im Kolben giebt der Kalicit Wasser aus und verbreitet einen Pflanzengeruch. Vor dem Löthrohr zeigt er Kalireaction, löst sich

in Wasser und braust mit Säuren. Die Zusammensetzung ergab sich entsprechend der Formel $KO.CO_2 + CO_2.HO$.

(Compt. rend. 60, 918).

Analyse eines Kupferwismutherzes aus Wittichen im badischen Schwarzwald. Von Dr. *Hilger*. Schneider [1]) giebt diesem Erz die Formel $(3CuS + BiS_3) + x\,Bi$, Schenk [2]) $2CuS + BiS_3$, Tobler [3]) $(CuS\,FeS)_3\,(BiS_2)_3$ od. $(CuSFeS)_4\,(BiS_2)_2$ oder wenn Eisen als Kupferkies beigemengt betrachtet wird $(CuS)_2\,BiS_3$.

Der Verf. konnte in einem Erz aus der Grube Daniel in Gallenbach kein metallisches Wismuth auffinden, obgleich er beim Auflösen des Erzes in HCl die Luft ausschloss, um nicht durch gebildetes CuCl Wismuth zu lösen. Bei der Behandlung mit HCl blieb Gangart $(BaOSO_3)$ zurück. Eine andere Menge des Erzes wurde in Salpetersäure gelöst und Bi als $2BiO_3, BiCl_3$, Cu als Rhodanür und S als Schwefelsäure gefällt. Co wurde nicht beobachtet, aber Fe und etwas Pb und Ag. Die Analyse ergab: sp. Gew. 9,43 und führte zu der längst vermutheten Formel $3CuS + BiS_3$ od. $(CuS.FeS)_3 + BiS_3$.

(Pogg. Ann. 125, 144).

Ueber ein Reductionsproduct der nitrosalicyligen Säure. Von Dr. *G. Brigel.* Wird eine alkoholische Lösung von nitrosalicyliger Säure mit Natriumamalgam versetzt, so erwärmt sich die Flüssigkeit, ohne dass Wasserstoff entweicht, wird nach und nach braun, dann wieder heller und scheidet nach kurzer Zeit einen in ziemlich vielem Wasser löslichen flockigen Niederschlag ab. Wird die Lösung aber mit verd. Schwefelsäure oder Essigsäure versetzt, so scheidet sich ein gallertartiger schleimiger Niederschlag ab, der in Form eines feinen, mit Wasser leicht auswaschbaren Pulvers erhalten wird, wenn die Fällung kochend unter Zusatz von etwas Weingeist vorgenommen wird. Dieser Körper ist *hydrazosalicylige Säure* $C_7H_6NO_2$, gebildet nach der Gleichung:

$$C_7H_5(NO_2)O_2 + 4Na + H = C_7H_6NO_2 + 2Na_2O.$$

Sie ist trocken ein feines rothbraunes, nicht krystallinisches Pulver, nicht flüchtig, in Wasser, Weingeist, Aether, Benzol und Chloroform fast unlöslich, leicht löslich in Ammoniak mit dunkelrothbrauner Farbe. Auf Zusatz von salpetersaurem Silber zu dieser Lösung scheidet sich ein brauner Niederschlag ab und Silber wird frei. Salze hat der Verf. nicht dargestellt. Beim Kochen mit starker Salzsäure zersetzt sich die Säure, die Flüssigkeit färbt sich braun und aus derselben scheidet sich nachher ein brauner krystallinischer Körper, vielleicht salzsaure Amidosalicylige Säure ab.

(Ann. der Ch. und Ph. 135, 168).

Ueber die Einwirkung des Natriumamalgam's auf Nitrobenzol. Von *A. Werigo.* In eine alkoholische, mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Nitrobenzol wurde so lange Natriumamalgam eingetragen, bis keine Erwärmung der Flüssigkeit mehr stattfand. Im Anfange der Einwirkung schied

---

1) Pogg. Ann. 93, 305.
2) Ann. Chem. Pharm. 91, 232.
3) Ann. Chem. Pharm. 95, 307.

Wasser aus der Lösung ein braunes Oel — ein Gemenge von Nitrobenzol mit Azobenzid —, später ein braunes krystallinisches Pulver — Azobenzid mit etwas Benzidin — und zuletzt als die Flüssigkeit sich entfärbt hatte, ein weisses krystallinisches, aus Benzidin bestehendes Pulver ab.

Das Azobenzid löste sich in Brom ohne Bromwasserstoffentwicklung und beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer Masse von nadelförmigen Krystallen, die in Alkohol und Aether ziemlich schwierig löslich waren und daraus umkrystallisirt wurden. Dieser Körper, den der Verf. für *Dibrombenzidin*[1]) hält, krystallisirt in goldgelben Nadeln, er schmilzt bei 205° und sublimirt in irisirenden, schwach gelben, ziemlich grossen Nadeln. Starke Salpetersäure löst ihn beim Erwärmen klar auf. Beim Erkalten dieser Lösung scheiden sich ziemlich lange strohgelbe, in Alkohol sehr leicht lösliche, bei ungefähr 159° schmelzende Nadeln von *Mononitrodibrombenzidin* ab. (Ann. der Ch. und Ph. 135, 176).

Ueber die Darstellung des Radical's der Benzoësäure. Von Dr. *G. Brigel.* Benzoylchlorid wurde mit wasserfreiem Aether gemischt, Natriumamalgam hinzugefügt und nach einiger Zeit im Wasserbade erwärmt. Nach 24 Stunden wurde die ätherische Lösung abfiltrirt und mit Wasser geschüttelt. Nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Aethers setzten sich allmählich kleine Krystalle, farblose stark glasglänzende Prismen, ab, die mit Aether abgewaschen und aus kochendem Aether umkrystallisirt wurden. Sie hatten die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_7H_5O \\ C_7H_5O \end{matrix}\right\}$, schmolzen bei 146°, waren in Alkohol und Aether schwer löslich, lösten sich in conc. Schwefelsäure und wurden aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert abgeschieden. Beim Kochen mit alkoholischem Kali trat eine vorübergehende röthliche Färbung ein und auf Zusatz von Wasser schied sich ein Oel, vielleicht Benzylalkohol, ab, während Benzoësäure in Lösung ging. Die Verbindung ist verschieden von Laurent's Benzil.

Die Mutterlauge, woraus die Krystalle von Benzoyl sich abgesetzt hatten, lieferte bei der Destillation zuerst Benzoësäure, dann bei 250° ein gelbes Oel, welches der Verf. für ein Gemenge von Benzoyl mit Benzylalkohol hält. (Ann. der Ch. und Ph. 135, 171).

Ueber Antozon. Von *G. Osann.* Bei seiner ersten Untersuchung über Ozon hatte den Verf. dadurch, dass er atmosphärische Luft durch eine horizontale mit Phosphorstücken angefüllte Röhre leitete und die ausströmenden Gase, die weisse Dämpfe enthielten und stets nach Ozon rochen,

---

1) Das von mir durch Reduction des *Dibromdinitrodiphenyls* erhaltene *Dibrombenzidin* (Ann. der Ch. und Ph. 132, 208) ist in Alkohol sehr leicht löslich, schmilzt bei 89° und lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen. Werigo's Verbindung ist jedenfalls davon verschieden und vielleicht als ein Substitutionsproduct von Hofmann's *Hydrazobenzol* zu betrachten. Nach Hofmann's Versuchen (Proc. of roy. soc. 12, 576) ist es überhaupt sehr wahrscheinlich, dass Natriumamalgam das Azobenzid in Hydrazobenzol und nicht in Benzidin verwandelt. Bei Werigo's Versuchen ist das Benzidin wahrscheinlich erst durch die Einwirkung von Säuren auf das Hydrazobenzol entstanden. F.

in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak eintreten liess, einen sammtschwarzen Niederschlag von der Zusammensetzung Ag_2O erhalten (s. Verhandl. der phys. med. Gesellsch. zu Würzburg I, 113). Den hierin enthaltenen Sauerstoff hielt der Verf. anfänglich für Ozon, aber da das Antozon desoxydirend wirkt, schien es ihm jetzt wahrscheinlicher, dass der schwarze Niederschlag nicht durch Ozon, sondern durch Desoxydation mittelst des Antozon's entstanden war. Um dies zu entscheiden, führte der Verf. den Versuch wie früher aus, leitete aber die austretenden Gase zur Absorption des Ozon's zuerst durch eine Lösung von pyrogallussaurem Kali. Trotzdem waren sie noch voller weisser Dämpfe, hatten aber nicht den geringsten Geruch nach Ozon und gaben in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd-Ammoniak denselben schwarzen Niederschlag. Wasser, durch welches die austretenden Gase 3 Tage lang hindurchgeleitet waren, gab keine Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd, wohl aber auf salpetrigsaures Ammoniak. Der Verf. schliesst sich deshalb der Ansicht Schönbein's an, dass der weisse Dampf salpetrigsaures Ammoniak und nicht, wie Meissner meint, Antozon ist. (Journ. f. pr. Ch. 95, 55).

Ein Versuch der Bildung von Parabansäure. Von Graf *Grabowski* und *H. Hlasiwetz.* Ist die Formel der Parabansäure, wie Strecker und Baeyer annehmen $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\ CO\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$, so müsste ihre Darstellung in folgender Art gelingen:

$$\left.\begin{matrix}CO\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left.\begin{matrix}C_2O_2\\ (C_2H_5)\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}C_2O_2\\ CO\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}O$$

Harnstoff Oxals. Aethyl Parabansäure Alkohol.

es bildet sich aber bei 125—170°:

$$2(CH_4N_2O) + C_6H_{10}O_4 = C_2H_4N_2O_2 + C_4H_8N_2O_3 + C_2H_6O$$

Harnstoff Oxaläther Oxamid allophans. Aethyl Alkohol.

(Ann. Chem. Pharm. 134, 115.)

Ueber eine massanalytische Bestimmung chromsaurer Salze. Von Dr. *C. Rube.* Der Verf. bestimmt die Chromsäure mit gutem Erfolge durch gelbes Blutlaugensalz. 1 Aeq. Chromsäure kann 3 Aeq. gelbes Blutlaugensalz in das rothe Salz umwandeln:

$$8CrO_3 = 4Cr_2O_3 + 12O$$

$$24(2KCy + FeCy) + 12O = 12(3KCy + Fe_2Cy_3).$$

40 Grm. gelbes Blutlaugensalz werden zu einem Litre aufgelöst. Hierauf wird das zu untersuchende chromsaure Salz (0,3 — 0,7 Grm.) in Wasser aufgelöst, mit Salzsäure angesäuert, auf 150 Cc. verdünnt und so lange Blutlaugensalzlösung hinzugefügt, bis alle Chromsäure reducirt und ein kleiner Ueberschuss von gelbem Blutlaugensalz in der titrirten Lösung nachzuweisen ist. Diese Nachweisung kann mit einer recht sauren Eisenchloridlösung geschehen. So lange noch kein überschüssiges Blutlaugensalz vorhanden ist, wird der herausgenommene Tropfen durch Eisenchlorid nur braun gefärbt, man hört mit dem Zusatz von Blutlaugensalz auf, sobald eine grünliche Färbung eintritt. — Es ist zweckmässig sich zwei gleiche

Mengen des chromsauren Salzes abzuwiegen, die eine Portion nur dazu zu benutzen, um ungefähr zu ermitteln, wie viele Theilstriche von der Blutlaugensalzlösung verbraucht werden und bei der anderen dann scharf einzustellen. Von den verbrauchten Theilstrichen werden so viele abgezogen, als erforderlich sind, um in einer gleichen Menge Flüssigkeit die Reaction auf Eisenchlorid hervorzubringen. (Journ. f. pr. Ch. 95, 53).

Darstellung von schwefligsaurem Kupferoxydul-Ammoniak und -Kali. Von Dr. *H. Vohl.* Salpetersaures oder schwefelsaures Kupferoxyd wird in siedendem Wasser gelöst, mit Ammoniak übersättigt und während des Siedens's schwefligsaures Ammoniak nach und nach zugesetzt. Wird das Sieden einige Zeit fortgesetzt und die Operation in einem langhalsigen Kolben vorgenommen, so wird die Flüssigkeit völlig farblos und alles Kupferoxyd zu Oxydul reducirt. Scheidet sich während des Siedens ein rothes Pulver ab, so muss noch Ammoniak und schwefligsaures Ammoniak hinzugesetzt werden, überhaupt wirkt ein grosser Ueberschuss von Ammoniak sehr günstig. Die siedende farblose Flüssigkeit wird darauf mit conc. ausgekochter Essigsäure übersättigt und der Kolben sofort hermetisch verschlossen. Das Salz scheidet sich in perlmutterglänzenden, irisirenden, regelmässigen sechsseitigen Tafeln ab, es muss mit kaltem luftfreiem Wasser gewaschen werden und hält sich, vor der Luft geschützt, sehr gut. Die Analyse ergab die Formel $Cu_2OSO_2 + NH_4OSO_2$.

Zur Darstellung des entsprechenden Kalisalzes wird die Lösung irgend eines Kupfersalzes mit Kali oder kohlensaurem Kali im Ueberschuss versetzt und in dies Gemisch schwefligsaures Gas geleitet. Unter starker Erwärmung wird der Niederschlag erst grün, dann gelb, dann roth und löst sich schliesslich zu einer farblosen Flüssigkeit. Wird diese Lösung vor dem Einfluss der Luft geschützt, so scheidet sich während des Erkaltens das Doppelsalz in harten Krystallkrusten ab. Es ist wasserfrei und dem Ammoniaksalz analog zusammengesetzt. (Journ. f. pr. Ch. 95, 218).

Ueber die Tantalmetalle. Von C. W. Blomstrand. Der Verf. theilt in Kürze die Resultate mit, welche er bei seinen Arbeiten mit den Tantalsäuren erhielt und die zum Theil schon im Juni 1863 der Naturforscherversammlung in Stockholm, zum Theil im Dec. 1864 der Academie der Wissenschaften in Stockholm vorgelegt wurden. Es existiren nur zwei Tantalmetalle: *Tantal* und *Niobium* und nur zwei Säuren, die *Tantalsäure* TaO_2 und *Niobsäure* NbO_2. Eine selbständige *Unterniobsäure* lässt sich eben so wenig annehmen, wie die *Diansäure* von v. Kobell, wie eine selbständige *Euxenitsäure* oder wie die *Ilmensäuren* von Hermann. — Rose's *Unterniobchlorid* Nb_2Cl_3 ist ein *Oxychlorid* des Niob's, wahrscheinlich $Nb_4Cl_6O_5$ [1]. — Die *Unterniobsäure* von Rose ist die wahre Niobsäure und in reinem Zustande, was v. Kobell *Diansäure* nennt. Rose's Niobsäure war nur eine mit einer grösseren Menge von Tantalsäure verunreinigte Niobsäure. Theils in diesem Gehalt an Tantalsäure, theils in den zu wenig beach-

---

1) Nach Marignac (diese Zeitschr. N. F. I, 265) $Nb_2Cl_3O_2$ ($NbCl_3\Theta$). F.

teten verschiedenen Modificationen der Niobsäure finden die widersprechenden und in vieler Hinsicht missgedeuteten Reactionen ihre Erklärung. — Das Atomgewicht des Niobium's liegt in der Nähe von 40. — Die verschiedenen Tantalite und Columbite lassen keine schärfere Abgrenzung zu. Ihre Zusammensetzung scheint sich durch die Formel $\dot{R}_2\ddot{R}_5$ ausdrücken zu lassen. Zwischen den eigentlichen Tantaliten $\dot{F}e_2\ddot{T}a_6$, z. B. aus Kimito und den wahren Niobiten $\dot{F}e_2\ddot{N}b_5$, z. B. aus Grönland, lassen sich verschiedene Zwischenstufen annehmen, wo die Säuren sich gegenseitig vertreten. Eine, wie es scheint, häufiger vorkommende Abänderung, z. B. in Bodenmais und Haddam, entspricht ziemlich genau der Formel $\dot{F}e_2\ddot{N}b_4\ddot{T}a$. Man könnte diese Columbite *Tantalniobite* nennen. — Auch bei den *Yttrotantaliten* und *-niobiten* kommt jedenfalls eine gegenseitige Vertretung der Tantalmetalle vor. (Ann. d. Ch. Ph. 135, 198).

Bemerkungen über das Verhalten der Zirkonerde. Von *R. Hermann*[1]. Nach Berzelius wird eine Zirkonerdelösung durch Blutlaugensalz nicht gefällt, Pfaff dagegen erhielt damit einen gelben Niederschlag. Der Verf. fand, dass eine Lösung von einfach schwefelsaurer Zirkonerde — wie sie entsteht, wenn man Zirkonerde in überschüssiger Schwefelsäure verdampfen lässt, ohne dabei das Salz zum Glühen zu erhitzen — von Kaliumeisencyanür nicht gefällt wird, dass aber die Lösung der krystallisirten salzsauren Zirkonerde ($ZrOCl + 9aq.$) damit einen weissen durchscheinenden Niederschlag giebt, der bei Ueberschuss des Fällungsmittels gelb gefärbt erscheint. — Pfaff giebt an, dass schwefelsaure Zirkonerde durch oxalsaures Ammoniak nicht gefällt werde. Der Verf. glaubt, dass bei Pfaff's Versuchen ein Ueberschuss von Schwefelsäure vorhanden war, denn einfach-schwefelsaure Zirkonerde wird von oxals. Ammoniak eben so gut, wie salzsaure Zirkonerde gefällt.

Um über das Verhalten der Zirkonerde bei Gegenwart von Titansäure Aufschluss zu erhalten, stellte der Verf. ein Gemenge von 23 Th. Zirkonerde und 15 Th. Titansäure dar. Dieses, in Schwefelsäure gelöst, gab mit Zink eine blaue Flüssigkeit, in der sich jedoch der Gehalt an Titanoxyd durch Titriren mit Chamäleon nicht bestimmen liess. Das in Hydrat verwandelte und darauf in möglichst wenig Salzsäure gelöste Gemenge gab mit oxalsaurem Ammoniak keinen Niederschlag von oxalsaurer Zirkonerde. Beim Kochen schied sich aus der salzsauren Lösung auch keine Spur von Titansäure aus. Als die Lösung im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz verdunstet, dann wieder in Wasser gelöst und nun die möglichst neutrale Lösung zum Kochen erhitzt wurde, entstand eine milchige Trübung. Nach Zusatz von Salmiak schied sich beim Kochen die titansaure Zirkonerde vollständig in durchscheinenden Klumpen ab. Es gelang auf keine Weise Titansäure und Zirkonerde quantitativ zu trennen. Eine qualitative Scheidung wird am besten durch Darstellung der Chloride und Verjagung des viel flüchtigeren Titanchlorid's bewirkt. (Journ. f. pr. Ch. 95, 127 u. 130).

---

1) Der Verf. hat den Wöhlerit, Aeschynit und Euxenit von Neuem analysirt. Wir müssen in Betreff der hierbei gefundenen Zahlen auf die Originalabhandlung verweisen und geben hier nur die bei dieser Gelegenheit vom Verf. gemachten Beobachtungen über die Zirkonerde. F.

Ueber einige Derivate des Mesitylen's.

Vorläufige Mittheilung.

Von *Rudolph Fittig.*

Von den Kohlenwasserstoffen, welche ihrer Zusammensetzung nach mit dem Benzol homolog sind, ist das dem Cumol isomere Mesitylen deshalb von besonders hohem Interesse, weil es aus einem der Fettsäurereihe angehörenden Körper, dem Aceton, durch einfache Wasserentziehung entsteht. Um dasselbe mit den durch Synthese darstellbaren aromatischen Kohlenwasserstoffen besser vergleichen zu können und so, wenn möglich, Aufschluss über seine Constitution zu erhalten, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn F. Grebe aus Cassel dasselbe in grösserer Menge dargestellt und einer eingehenderen Untersuchung unterworfen.

Die Darstellung dieses durch das grosse Krystallisationsvermögen seiner Derivate so ausgezeichneten und scharf characterisirten Kohlenwasserstoff's ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Am besten gelingt sie, wenn das Gemisch von Aceton und conc. Schwefelsäure vor der Destillation mit Sand bis zum dicken Brei versetzt wird, aber trotz aller Vorsichtsmassregeln steht die Ausbeute in keinem Verhältniss zum angewandten Aceton und es tritt immer eine grosse Menge von Nebenproducten auf, von denen das Mesitylen nur durch lange fortgesetzte fractionirte Destillation, zuletzt über metallischem Natrium, vollständig getrennt werden kann.

Der Siedepunct des reinen Mesitylen's liegt bei 163°. Das von Hofmann zuerst dargestellte *Dinitromesitylen* lässt sich ausserordentlich leicht rein erhalten. Man braucht nur den Kohlenwasserstoff tropfenweise in überschüssige, gut abgekühlte rauchende Salpetersäure zu giessen, dann sofort die Masse in Wasser zu schütten und den sich abscheidenden festen Niederschlag einmal aus Alkohol umzukrystallisiren, so ist die Verbindung chemisch rein. Es ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in mehrere Zolle langen haarfeinen, blendend weissen Nadeln, die bei 86° schmelzen.

Ebenso einfach ist die Darstellung des *Trinitromesitylen's.* Sie geschieht genau auf dieselbe Weise, nur dass anstatt der Salpetersäure ein Gemisch von 2 Vol. conc. Schwefelsäure und ein Vol. rauchender Salpetersäure angewandt wird. Die ganze Menge des Kohlenwasserstoff's wird schon in der Kälte vollständig in die

Trinitroverbindung verwandelt. Diese ist sehr schwer löslich selbst in siedendem Alkohol und schmilzt zwischen 230 und 232°.

Beim Behandeln mit Zinn und conc. Salzsäure wird die Dinitroverbindung leicht gelöst. Nach der Entfernung des Zinn's mit Schwefelwasserstoff scheiden sich beim Verdunsten glänzende, fast farblose quadratische Tafeln von *salzsaurem Mesitylendiamin* $C_9H_{10}(NH_2)_2,2HCl$ aus, die in Wasser und Alkohol leicht, in einem Gemisch von gleichen Volumen conc. Salzsäure und Wasser sehr wenig, dagegen in ganz conc. Salzsäure wieder leichter löslich sind. Wird die conc. heisse wässrige Lösung dieses Salzes mit conc. Ammoniak versetzt, so scheidet sich die freie Base zum Theil sofort in schwach gelblichen, beim Erkalten erstarrenden schweren Oeltropfen ab und die darüber stehende Flüssigkeit gesteht beim Erkalten zu einer aus zolllangen, haarfeinen, farblosen Nadeln bestehenden Krystallmasse. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser lässt sich die Base leicht vollständig rein erhalten. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether, krystallisirt aus Wasser stets in langen, glänzenden Nadeln, aus Aether in grossen, glasglänzenden, dem Anschein nach rhomboëdrischen Krystallen, sie schmilzt bei 90°, verflüchtigt sich in höherer Temperatur fast vollständig unzersetzt und liefert gut characterisirte Salze.

Das Trinitromesitylen geht beim Behandeln mit alkoholischem Ammoniak und Schwefelwasserstoff in der Wärme, je nach der Dauer der Einwirkung in zwei verschiedene Verbindungen: *Dinitromesitylamin* und *Nitromesitylendiamin* über.

Das *Dinitromesitylamin* $C_9H_9(NO_2)_2(NH_2)$ krystallisirt aus Alkohol in kleinen, schwefelgelben Nadeln, die in Wasser vollständig unlöslich sind und bei 193—194° schmelzen. Es besitzt nur äusserst schwache basische Eigenschaften, ist unlöslich in verdünnten Säuren, löst sich aber in vieler conc. Salzsäure beim Erhitzen klar auf. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich ein Gemenge der freien Base mit kleinen glänzenden farblosen Krystallen ab, die durch Wasserzusatz sofort zersetzt werden und unzweifelhaft das salzsaure Salz der Base sind.

Das *Nitromesitylendiamin* $C_9H_9(NO_2)(NH_2)_2$ entsteht nur bei sehr lange fortgesetzter Behandlung mit Schwefelwasserstoff. Es krystallisirt aus heissem Wasser, worin es ziemlich leicht löslich ist, in grossen, orangerothen Blättern, deren Schmelzpunkt bei 184° liegt. Es ist eine ziemlich starke Base, löst sich sehr leicht in verdünnten Säuren und verbindet sich damit zu gut characterisirten Salzen.

Mit rauchender Schwefelsäure verbindet sich das Mesitylen leicht zu einer Sulfosäure, deren Bleisalz bereits von Hofmann

dargestellt ist. Besonders characteristisch für diese Säure ist das Barytsalz, $C_9H_{11}BaSO_8$ welches in Wasser leicht löslich ist und beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in grossen, völlig durchsichtigen u. sehr regelmässig ausgebildeten Würfeln krystallisirt.

Vorläufige Mittheilung über Bromnitrobenzoësäuren.

Von *H. Hübner.*

Gemeinsam mit Herrn Ohly habe ich verschiedene Nitrobenzoësäuren oder Bromnitrobenzoësäuren, da diese leichter zu erhalten waren, darzustellen unternommen.

Wird nach dem Verfahren von Reinecke zunächst Brombenzoësäure dargestellt, indem man Brom und Benzoësäure und viel Wasser im gehörigen Verhältniss längere Zeit auf 120° erhitzt, so erhält man hauptsächlich Brombenzoësäure, die nach der 2ten Umkristallisation rein ist und dann bei 152—153°, also merkwürdigerweise ziemlich bei demselben Grad wie Chlorbenzoësäure, schmilzt. Neben der Brombenzoësäure erhält man aus der käuflichen Harn-Benzoësäure in sehr geringer Menge noch gelbes Bromanil, welches sich leicht, ausser durch seine Analyse, daran zu erkennen gab, dass es beim Kochen mit Kali in bromanilsaures Kali überging, aus dem sich die Bromanilsäure in rothen Schuppen abscheiden liess. Chlorsaures Kali und Salzsäure mit käuflicher Benzoësäure in zugeschmolzenen Röhren auf 120° erhitzt geben leicht Chloranil neben Chlorbenzoësäuren. Dagegen giebt durch zwei Umkristallisationen gereinigte Benzoësäure bei gleicher Behandlung nur Chlorbenzoësäuren und zuletzt gechlorte Benzole und Kohlensäure. Die gereinigte Brombenzoësäure in starker Salpetersäure unter Erwärmen gelöst, setzt beim Verdünnen mit Wasser ein schwerlösliches Pulver in geringer Menge ab, während der grösste Theil der entstandenen Nitrosäure gelöst bleibt.

Die Lösung enthält *Bromnitrobenzoësäure,* die bei 140° schmilzt und aus Aether in schönen grossen, sehr schwach gelblichen Platten, aus Wasser in kleinen weissen Tafeln und aus Salpetersäure in langen Nadeln kristallisirt. Diese Säure bildet einen schön kristallisirten Aether und eine Reihe gut kristallisirter Salze, besonders schön und zu ihrer Reinigung geeignet ist das Natronsalz. Das erwähnte in Wasser schwerlösliche Pulver ist eine 2te *α Bromnitrobenzoësäure* von gleicher Zusammensetzung wie die bei 140° schmelzende Säure. Sie bildet, aus Aether kristallisirt, grosse farblose dicke Tafeln und unterscheidet sich von der ersten

Bromnitrobenzoësäure dadurch, dass sie um 108° höher, also bei 248° schmilzt, in Wasser sehr viel schwerer löslich ist und ein Barytsalz bildet, das in glänzenden Schuppen kristallisirt, die dem Naphtalin ähnlich sehen und 2 Atome Kristallwasser enthalten. Dagegen die 1te bei 140° schmelzende Säure in Wasser leichter löslich ist und ein in langen farblosen Nadeln anschiessendes Barytsalz bildet, das kein Wasser enthält.

Diese beiden Bromnitrobenzoësäuren sind wahrscheinlich beide aus der Benzoësäure entstanden und werden daher vielleicht zur weiteren Aufklärung der Isomerie in der Benzoësäurereihe beitragen, da wohl kaum anzunehmen ist, dass wir in der käuflichen Benzoësäure Verbindungen als Verunreinigungen gehabt haben, die die Bildung isomerer Brombenzoësäuren veranlassen konnten, wie z. B. Salicylsäure, die in unserer rohen Benzoësäure mit Eisenchlorid nicht nachzuweisen war. Zu bemerken ist noch, dass es uns nicht gelungen ist, durch mehrwöchentliches Erhitzen von Nitrobenzoësäure mit Brom oder Bromwasser auf 230° eine Nitrobrombenzoësäure zu erhalten. Wir sind damit beschäftigt die Bromnitrosäuren weiter zu untersuchen.

Untersuchungen über die geschwefelten Verbindungen des Uran's.

Von *A. Remelé.*

(Pogg. Ann. 125, 209).

Behandelt man eine Lösung von salpetersaurem Uranoxyd mit überschüssigem Schwefelammonium, so bildet sich braunes Ur_2O_2S, das in der Mutterlauge, wie der Verf. früher mitgetheilt hat, in eine rothe Masse übergeht. Das Uranoxysulfuret giebt mit Schwefelammonium eine fast schwarze beständige Lösung, die an der Luft erst nach langer Zeit einen rothen Niederschlag absetzt. Patera (Journ. f. p. Ch. 51, 122) hat diesen analysirt und hält ihn für eine einfache Verbindung. Der Verf. zeigt, dass er aus einer rothen Verbindung und hauptsächlich Uranoxydhydrat besteht. Das Uranroth zerfällt erst bei 200—250° in Schwefel, Wasser, unterschwefligsaures Ammonium und Uranoxydoxydul. Kalilauge zersetzt es nicht, entzieht ihm aber S und HS; Säuren lösen das Uran auf unter HS und S Abscheidung, Ammoniak fällt aus dieser Lösung Uranoxydul und Uranoxyd. Ungenügende Mengen starker Säuren oder Schwefelammonium oder schwefligsaures Ammoniak oder kohlens. Ammoniak bilden damit eine dunkle Lösung und hinterlassen Schwefel und rothe oktaëdrische

Kristalle. Bei Anwendung des letzten Lösungsmittels kann in der Lösung unterschweflige Säure nachgewiesen werden und aus der Lösung scheiden sich in diesem Fall gelbe Kristalle ab.

Mit Schwefelammonium gekocht, zerfällt es in Schwefel und Uranoxydul. Schwefelkohlenstoff löst das Roth nicht. Mit Wasser befeuchtet schwärzt es Silbermünzen. Die Analyse des Roths wurde in der Art, wie der Verf. das Uranoxysulfuret analysirt hat, ausgeführt. Sie ergab: Uran=71,100$\frac{0}{0}$; mit Uran verbundenen O=10,422$\frac{0}{0}$; Schwefel 4,485$\frac{0}{0}$; Ammoniumoxyd=1,936$\frac{0}{0}$; Wasser =9,765$\frac{0}{0}$; Rest=2,292$\frac{0}{0}$.

Der Verf. neigt zur Ansicht, dass die färbende Verbindung in diesem Roth die nämliche Zusammensetzung habe, wie das gewöhnliche braune, unkristallinische Uranoxysulfuret Ur_2O_2S und sich von diesem nur dadurch unterscheide, dass sie kristallisirt sei. Dies Roth entsteht ferner, wenn man eine Lösung von salpetersaurem Uranoxyd mit kristallisirtem schwefligsaurem Ammonium, weniger zweckmässig schwefligsaurem Natron versetzt. Es fällt dann gelbes kristallinisches $Ur_2O_3SO_2+2HO$ mit etwas $2Ur_2O_3.NH_4O$ vermischt. Wird dieser Niederschlag abwechselnd mit HS und NH_3 behandelt, so wird er nacheinander grün oder orange, braun und roth. Ist sehr viel schwefligsaures Ammoniak vorhanden, dann bildet sich nur eine braune Lösung, aus der NH_3 und NH_4S kein Metall fällen und welche Pentathionsäure und Schwefel enthält. Das so erhaltene Roth zersetzt sich in seiner farblosen Mutterlauge an der Luft in braune Verbindungen, daher es schnell ausgewaschen werden muss. Dies Roth scheint nach den Analysen ein aus noch mehr Bestandtheilen, als das zuerst beschriebene Roth, bestehendes Gemenge zu sein. Der Niederschlag, den Natriumsulfhydrat in salpetersaurem Uranoxyd hervorbringt geht nur bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron sehr langsam in eine rothe Masse über. Schweflige Säure giebt mit frisch gefälltem Uranoxysulfuret eine schwarze Masse, wahrscheinlich Uranoxydul.

Ueber die Einwirkung der Aldehyde auf Rosanilin.

Von *H. Schiff.*

(Compt. rend. 61. 45).

Uebergiesst man krystallisirtes *essigsaures Rosanilin* mit *Oenanthol*: so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Verbindung ein. Man giesst so lange Oenanthol hinzu, als noch Absorption stattfindet und rührt das Gemenge in einer Schale durcheinander. Die Masse löst sich in Alkohol mit prächtig blauer Farbe, die

Lösung besitzt alle Eigenschaften eines Farbstoffes. Kali fällt daraus krystallinische rothe Flocken der sechssäurigen Base *Triönanthyliden-Dirosanilin* $C_{61}H_{74}N_6$, gebildet nach der Gleichung:

$$2N_3\left\{\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\H_3\end{matrix}\right. + 3C_7H_{14}O = N_6\left\{\begin{matrix}2(C_{20}H_{16})\\3(C_7H_{14})\end{matrix}\right. + 3H_2O.$$

Die Base bildet mit Säuren krystallinische, in Wasser unlösliche Salze von Kupferfarbe. Sie bildet einige Platindoppelsalze und verbindet sich selbst mit Kohlensäure. Die Base und ihre Salze zersetzen sich sehr leicht schon unter 100°, namentlich bei Gegenwart eines kleinen Ueberschusses an Oenanthol. Man erhält eine gelbe, harzige Masse, neben freier Säure. Ist die vorhandene Säure nicht sehr flüchtig, so geht die Umwandlung ohne den geringsten Gewichtsverlust vor sich. Das entstandene Produkt nähert sich in seinen Eigenschaften den Verbindungen, welche der Verf. früher (d. Zeitschr. Heft 13, 400) bei der Einwirkung der Aldehyde auf Toluidin u. s. w. erhalten hatte. Die Hauptmasse besteht nämlich im obigem Falle aus dem harzigen *Oenanthyliden-Ditoluen-Diamin* $C_{21}H_{26}N_2$. Dieser Körper besitzt kaum noch basische Eigenschaften, er bildet aber ein gelbes Platindoppelsalz $C_{21}H_{26}N_2,HPtCl_3$. Seine Entstehung erklärt sich vielleicht durch die Gleichung:

$$2N_3\left\{\begin{matrix}C_6H_4\\2(C_7H_6)\\H_3\end{matrix}\right. + 3C_7H_{14}O = N_2\left\{\begin{matrix}2(C_6H_4)\\C_7H_{14}\end{matrix}\right. + 2N_2\left\{\begin{matrix}2(C_7H_6)\\C_7H_{14}\end{matrix}\right. + 3H_2O,$$

Danach müsste gleichzeitig das entsprechende *Oenanthyliden-Diphenylen-Diamin* entstehen. Der Verf. hat diese Base einstweilen nicht abscheiden können, doch sprechen die mikroskopische Untersuchung und eine Reihe von Analysen der Platindoppelsalze dafür, dass bei der Zersetzung des Triönanthyliden-Dirosanilin mindestens zwei Basen auftreten, von denen die eine ein niederes Molekulargewicht besitzt, als die oben angeführte.

Bittermandelöl wirkt bei 90°—100° nur langsam auf *Rosanilin* ein und liefert zuerst eine violette Masse, welche, nach den Analysen des Platindoppelsalzes, das intermediäre *Toluyden-Rosanilin*

$$N_3\left\{\begin{matrix}C_{20}H_{16}\\C_7H_6\\H\end{matrix}\right. = C_{27}H_{23}N_3$$

zu enthalten scheint. Bei 120° geht die Substitution nur schwierig zu Ende und liefert dann ein krystallinisches, kupferfarbenes Produkt, das in seinen Eigenschaften der Oenantholverbindung entspricht.

Die Zersetzung des Rosanilin's geht selbst bei überschüssigem Bittermandelöl und Erwärmen auf 150—160° nur sehr langsam vor sich. Man erhält zuletzt ein schweres gelbes Oel. Wird diesem durch Alkohol das Bittermandelöl entzogen, so hinterbleibt

ein sandiges Pulver, das in Alkohol u. Aether wenig löslich ist. Es verhält sich indifferent gegen Säuren und Alkalien und liefert ein Platindoppelsalz mit 11—11,5% Pt. — Bei der Einwirkung von *Essigsäure-Aldehyd* auf essigsaures Rosanilin entsteht zuletzt eine analoge Substanz. Diese Körper zeigen weder die Eigenschaften der Toluen-Diamine, noch die der *Leukanilinderivate*.

Die Einwirkung der Aldehyde auf *Rosanilin* bestätigt die Formel, durch welche Hofmann den Zusammenhang des Anilinroths mit dem Anilinblau ausdrückt.

Ueber das Hydroxylamin.*)

Von *W. Lossen*.

Unter den Produkten, welche durch Einwirkung des nascirenden Wasserstoff's auf Salpetersäure oder salpetersaure Salze entstehen, hat man bisher niedrigere Sauerstoffverbindungen des Stickstoff's und Ammoniak aufgefunden. Unter geeigneten Umständen entsteht ausserdem noch eine Verbindung, deren Zusammensetzung durch die Formel NH^3O ausgedrückt wird. In freiem Zustand habe ich diesen Körper bis jetzt noch nicht dargestellt, aus seinen Verbindungen mit Säuren geht jedoch hervor, dass er die Rolle einer Base spielt. Ich schlage vor, dieselbe *Hydroxylamin* oder *Oxyammoniak* zu nennen.

Das Hydroxylamin entsteht bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Salpetersäure-Aethyläther. Ich habe bisher auf 50 Thl. Salpeteräther 120 Thl. Zinn und 500 Thl. wässerige Salzsäure von 1,12 sp. G. angewandt. Die Mischung erhitzt sich nach kurzer Zeit stark, ohne dass erhebliche Mengen von Wasserstoff entwickelt werden. Nach Beendigung der Einwirkung wird die Flüssigkeit kurze Zeit erhitzt, um gebildeten Alkohol und etwaige Reste von Salpeteräther zu verjagen, sodann das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Aus dem Filtrat vom Schwefelzinn krystallisirt beim Einengen zuerst viel Salmiak, sodann das in Wasser sehr leicht lösliche salzsaure Hydroxylamin. Kocht man das Gemenge beider Körper mit absolutem Alkohol aus, so bleibt der grösste Theil des Salmiak's ungelöst; die letzten Reste desselben werden aus der Lösung des salzsauren Hydroxylamin's in absolutem Alkohol durch eine alkoholische Lösung von Platinchlorid ausgefällt, mit welchem das salzsaure Hydroxylamin sich nicht verbindet. Letzteres krystallisirt beim Erkalten der hinreichend eingeengten alkoholischen Lösung und ist durch Umkrystallisiren zu reinigen.

*) O=16; S=32; C=12.

Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Salpetersäureäther tritt das Aethyl desselben in Form von Alkohol aus, wie dies auch bei der Einwirkung anderer reducirender Körper, z. B. des Schwefelammonium's stattfindet. Es lässt sich deshalb das Hydroxylamin als durch Einwirkung des nascirenden Wasserstoff's auf Salpetersäure entstanden betrachten. Der Vorgang wird ausgedrückt durch die Gleichung

$$HNO^3 + 6H = NH^3O + 2H^2O$$

Ein Versuch, den Salpeteräther bei der Darstellung des Hydroxylamins durch Salpetersäure zu ersetzen, lieferte nicht das gewünschte Resultat.

Die Analyse des salzsauren Hydroxylamin's führt zu der Formel NH^3O, HCl. Dasselbe krystallisirt aus heiss gesättigter alkoholischer Lösung in langen, spiessigen Krystallen, dem Harnstoff ähnlich. Bei freiwilligem Verdunsten wässeriger Lösungen werden grosse, unregelmässig sechsseitige Tafeln erhalten. Das Salz verändert sich bei 100—110° nicht; bei stärkerem Erhitzen schmilzt es und zersetzt sich gleichzeitig unter plötzlicher, heftiger Gasentwicklung. Es entstehen Stickstoff, Salzsäure, Wasser und Salmiak.

Schwefelsaures Hydroxylamin wird erhalten, indem man das salzsaure Salz mit einer äquivalenten Menge Schwefelsäure auf dem Wasserbad eindampft. In Wasser leicht löslich, wird es durch Zusatz von Alkohol zu der wässrigen Lösung in Nadeln gefällt. Bei langsamem Verdunsten der wässerigen Lösung entstehen wohl ausgebildete, meist sehr flächenreiche Krystalle. Die Analyse ergab die Formel $2NH^3O, H^2SO^4$.

Das oxalsaure Salz krystallisirt aus heiss gesättigter wässeriger Lösung in glänzenden Prismen. In höherer Temperatur wird es ebenso wie das salzsaure und schwefelsaure Salz unter starker Gasentwicklung zersetzt. Die Analyse ergab die Formel $2NH^3O, C^2H^2O^4$. — Ein phosphorsaures Salz wurde krystallisirt erhalten, jedoch noch nicht analysirt. — Das salpetersaure Salz konnte bis jetzt nicht krystallinisch und in einem zur Analyse tauglichen Zustand erhalten werden. In Wasser, wie in Alkohol leicht löslich, hinterblieb es beim Verdunsten als dicke Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen entwickelt dieselbe grosse Mengen von Stickoxyd. Wahrscheinlich wird diese Zersetzung durch die Gleichung

$$NH^3O, HNO^3 = 2H^2O + 2NO$$

ausgedrückt; sie ist demnach der Zersetzung des salpetersauren und salpetrigsauren Ammoniak's in Wasser und Stickoxydul, resp. Stickstoff entsprechend.

Die in den beschriebenen Salzen enthaltene Base habe ich bis jetzt nur in Lösungen erhalten. Es ist zweifelhaft, ob sie sich

aus diesen rein darstellen lässt, theils weil sie leicht zersetzt wird, theils weil sie mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Wird die concentrirte Lösung eines Hydroxylaminsalzes mit concentrirter Kalilauge versetzt, so entsteht sofort ein lebhaftes Aufbrausen von entwickeltem Stickgas. Gleichzeitig wird Ammoniak gebildet. Nimmt man an, dass diese Zersetzung durch die Gleichung

$$3NH^3O = 2N + NH^3 + 3H^2O$$

ausgedrückt wird, so müssen zwei Drittheile des Stickstoff's als Gas entwickelt werden. Bei einem vorläufigen Versuch erhielt ich statt deren drei Fünftheile; der nicht sehr bedeutende Verlust kann von unzersetzt verflüchtigtem Hydroxylamin herrühren. — In verdünnten Lösungen geht die Zersetzung durch Kalihydrat nur allmälig vor sich.

Lösungen der freien Base lassen sich erhalten durch Zersetzung des schwefelsauren Salzes mit einer genau hinreichenden Menge von Barytwasser oder alkoholischer Kalilauge; in letzterem Falle scheidet man das gebildete schwefelsaure Kalium durch Alkohol ab. Die Lösungen können gekocht werden, ohne dass eine lebhafte Zersetzung bemerklich würde. Beim Verdunsten derselben, sei es in höherer Temperatur, sei es über Schwefelsäure hinterbleibt nichts. Die wässerige Lösung wurde destillirt. Das Destillat hinterliess, mit Salzsäure übersättigt, nach dem Verdunsten ein Gemenge von salzsaurem Hydroxylamin und Salmiak. Durch Zusatz von Kalihydrat zu der wässerigen Lösung des Hydroxylamin's tritt Zersetzung derselben ein.

Von den Körpern, welche man durch Uebersättigung der Hydroxylaminlösung mit verschiedenen Säuren erhält, will ich noch einen erwähnen, mit dessen Untersuchung ich noch beschäftigt bin. Das cyanwasserstoffsaure Hydroxylamin müsste mit dem Harnstoff isomer sein. Dampft man eine mit Blausäure gesättigte Lösung von Hydroxylamin ab, so hinterbleibt ein krystallinischer Körper, der jedoch kein cyanwasserstoffsaures Salz ist. Weder entwickelt derselbe mit Kalilauge Stickstoff, noch wird aus seiner Lösung durch salpetersaures Silber Cyansilber gefällt. Die Quantität des erhaltenen Körpers war bisher bei weitem geringer, als nach der Quantität des angewandten Hydroxylamin's zu erwarten stand. Deshalb konnte er noch nicht näher untersucht werden; vom Harnstoff ist er verschieden.

Wird trocknes salzsaures Hydroxylamin mit vorher ausgeglühtem Kupferoxyd zusammengerieben, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur nach kurzer Zeit eine Gasentwicklung statt; in diesem Gase konnte ich deutlich Stickoxyd nachweisen.

Universitätslaboratorium in Halle im August 1865.

Ueber den Allyl-Aethylaether.

Von *W. Markownikoff.*

Gerade wie der *Allylalkohol* sich direkt mit Br_2 verbindet, so nimmt auch der *Allyl-Aethyläther*[1]) 2 Atome Brom auf. Um die sehr heftige Einwirkung zu mässigen, vermischt man den zwischen 60° und 70° siedenden Aether mit Alkohol und setzt tropfenweise so lange Brom hinzu, als noch Entfärbung eintritt. Das gewaschene und getrocknete Produkt beginnt schon bei 80° zu sieden, das Thermometer steigt aber rasch auf 180° und zwischen 90°—200° geht die Hauptmenge über. Der bei 193—195° siedende Antheil zeigte einen der Formel $C_5H_{10}Br_2O$ entsprechenden Bromgehalt. Es war dieses eine farblose Flüssigkeit, die sich beim Stehen färbte und bei der Destillation etwas zersetzte. Ihr Geruch erinnerte an den des Dibromhydrins. — Die analoge *Chlorverbindung* des Allyläthyläthers ähnelt ganz der Bromverbindung. Ihr Siedepunkt liegt bei 165°.

Gelänge es in der obigen Verbindung die beiden Atome Brom gegen *Methyl* auszutauschen, so müsste $C_7H_{16}O$ *Heptylalkohol* oder eine isomere Substanz entstehen. Versetzt man eine ätherische Lösung der Bromverbindung mit *Zinkmethyl,* so tritt eine Reaktion unter Gasentwickelung ein. Der Aether wurde abdestillirt und der Rückstand noch 5 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzt. Es schien aber keine Veränderung eingetreten zu sein. Beim Behandeln des Röhreninhaltes mit Wasser bildete sich Zinkoxyd und wieder die ursprüngliche Bromverbindung $C_5H_{10}Br_2O$.

Natriumamalgam entzieht der Bromverbindung 2 Br und regenerirt den Allyläthyläther.

Ueber Di- und Trichlor-Xylol.

Von *Dr. W. Hollemann.*

Leitet man in mit etwas Jod versetztes *Xylol* die berechnete Menge (4 Atome) Chlor ein und reinigt das Produkt durch fraktionirte Destillation, so gelingt es leicht reines und constant siedendes *Dichlor-Xylol* $C_8H_8Cl_2$ zu gewinnen. Der Körper krystallisirt in schönen, glänzenden, blendendweissen Blättern, die aber schon in der Wärme der Hand schmelzen. Es siedet vollkommen unzersetzt und ganz constant bei 222°. Es ist in Weingeist und Benzol leicht löslich und lässt sich daraus in schönen Krystallen erhalten. Das *Dichlor-Xylol* wirkt nicht auf *essigsaures Silber* ein,

1) Zeitsch. f. Chem. u. Pharm. 7, 71.

selbst nicht beim Erhitzen auf 120⁰, ebenso wenig auf eine alkoholische Lösung von *essigsaurem Kali* oder *Cyankalium*. — *Natrium* wirkt beim Erhitzen sehr heftig auf Dichlor-Xylol ein. Erwärmt man aber das Gemenge beider im zugeschmolzenen Rohr auf 120⁰, so ist die Zersetzung eine sehr ruhige. Ohne jede Spur einer Gasentwickelung bildet sich ein fester, nicht flüchtiger Kohlenwasserstoff, der in Alkohol wenig, in Benzol leicht löslich ist und über den später ausführlich berichtet werden soll.

Trichlor-Xylol $C_8H_7Cl_3$ entsteht sehr leicht, wenn man in mit Jod versetztes Xylol so lange Chlor einleitet, bis die Masse fest wird. Durch fraktionirte Destillation erhält man daraus sehr leicht reines und vollkommen ohne Zersetzung bei 254⁰—256⁰ siedendes *Trichlor-Xylol* $C_8H_7Cl_3$. In Alkohol und Benzol ist es in der Wärme leicht, in der Kälte nur wenig löslich. Beim Umkrystallisiren daraus erhält man es in schönen, weissen, seidenglänzenden Nadeln. Natrium wirkt beim Erhitzen unter Feuererscheinung darauf ein.

Goettingen, August 1865.

Ueber einige Diamine.

Von *Dr. W. Hollemann.*

Dibrom-Phenylendiamin $C_6H_2Br_2(NH_2)_2$. Versetzt man eine wässrige Lösung von *salzsaurem Phenylendiamin* $C_6H_4(NH_2)_2 . 2HCl$ mit *Bromwasser*, bis auch nach einigen Stunden der Geruch nach Brom bleibend ist, so erhält man einen dunkelbraunen Niederschlag von *Dibrom-Phenylendiamin*, der sich aus Weingeist umkrystallisiren lässt. Der Körper ist leicht in Weingeist löslich, wenig oder gar nicht in Aether, er lässt sich nicht ohne Zersetzung sublimiren.

Brom-Xylendiamin $C_8H_7Br(NH_2)_2$. Behandelt man eine Lösung von salzsaurem *Xylendiamin* in gleicher Weise mit Bromwasser und krystallisirt den erhaltenen Niederschlag aus Alkohol um, so erhält man hellgelbe, zolllange Nadeln von *Bromwasserstoff-Bromxylendiamin*. Der Körper ist sehr unbeständig; schon beim Stehen im Exsiccator zersetzt er sich unter HBr-Entwickelung. Noch schneller zersetzt sich eine wässrige Lösung desselben. Löst man den Körper in Ammoniak und versetzt die rothe Lösung mit verd. Schwefelsäure, so entsteht ein dem Eisenoxyd ähnlicher Niederschlag. Wird derselbe nach dem Waschen und Trocknen aus Weingeist umkrystallisirt, so erhält man feine gelbe Nadeln von *Monobrom-Xylendiamin*. Der Körper löst sich auch in Wasser.

Bekanntlich liefert *Anilin* beim Behandeln mit Brom sofort *Tribromanilin.* Durch den Eintritt eines zweiten Ammoniakrestes NH_2 ist die Anzahl der durch Brom vertretbaren HAtome geringer geworden, daher liefert *Phenylendiamin* nur ein zweifach gebromtes Derivat und *Xylendiamin* sogar nur eine Monobrom-Verbindung. Hier ist es der Eintritt von 2 Mal CH_3, welcher die Angriffspunkte für das Brom verringert. Folgerichtig müsste in den höheren Homologen des Phenylendiamins kein durch Brom direkt mehr vertretbarer H enthalten sein.

Dinitronaphtalin. Bei einem Versuche den von Roussin (Jahresb. 1861, 955) anfangs für *Alizarin* gehaltenen rothen Farbstoff durch Behandeln des Dinitronaphtalins mit Zink und conc. Schwefelsäure darzustellen, erhielt ich nach Entfernung der in Wasser löslichen Antheile, einen in Nadeln krystallisirenden Rückstand. Nach wiederholtem Umkrystallisiren desselben aus Weingeist bekam ich daraus lange, *blendend weisse* Krystallnadeln, welche genau die Zusammensetzung des *Dinitronaphtalin's* besassen. Sie waren aber weniger löslich in Alkohol und schmolzen bei 210°, während nach Laurent das Dinitronaphtalin bei 185° schmilzt. Ich überzeugte mich jedoch bald, dass ich keine isomere Modifikation dieses Körpers unter Händen hatte, denn rohes, bei 185° schmelzendes Dinitronaphtalin zeigte nach wiederholtem Umkrystallisiren und Umsublimiren ebenfalls einen Schmelzpunkt von 210° und bildete dieselben weissen, in Alkohol wenig löslichen Krystallnadeln. Beim Sublimiren des *weissen* Dinitronaphtalins erhält es immer einen Stich in's Gelbe. Meine Beobachtungen fand ich bald darauf durch *Lautemann und d'Aguiar* [1]) bestätigt. Das Erhitzen des rohen, gelben Dinitronaphtalins mit Zink und conc. Schwefelsäure auf 200° giebt ein sehr einfaches Mittel ab, Ersteres zu reinigen. Man befreit zunächst das Produkt der Einwirkung durch Auskochen mit Wasser von allem Farbstoff und Zinkvitriol und krystallisirt dann noch einmal aus Weingeist um.

Naphtylendiamin (Seminaphtalidin). Die Reduktion des Dinitro-Naphtalins mit *Zinn* und *Salzsäure* geht nur langsam vor sich; man muss längere Zeit kochen, ehe sich Alles löst. Man entfernt dann das Zinn durch Schwefelwasserstoff und verdampft die zinnfreie Lösung in einem Strome von Schwefelwasserstoff. Man erhält dann blendend weisse Krystallnadeln von *salzsaurem Naphtylendiamin* $C_{10}H_6(NH_2)_2 . 2HCl$. Nach Zinin soll das salzsaure Seminaphtalidin in Blättchen krystallisiren. Das *salpetersaure Naphtylendiamin* erhält man am besten durch Fällen einer Lösung des salzsauren Salzes mit der äquivalenten Menge salpetersauren

1) Diese Zeitsch. 1865, 355.

Silbers. Es krystallisirt in schönen, prismatischen Nadeln, die sich mit der Zeit immer dunkler färben.

Das *freie Naphtylendiamin* erhält man durch Fällen einer concentrirten Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak. Man wäscht den weissen, krystallinischen Niederschlag mit Wasser, presst ihn zwischen Fliesspapier aus und trocknet ihn so schnell als möglich. Das Naphtylendiamin schmilzt bei 175^0 (nach Zinin bei 160^0).

Dibrom-Naphtylendiamin $C_{10}H_4(NH_2)_2Br_2$. Fügt man zu einer *erwärmten* wässrigen oder alkoholischen Lösung von salzsaurem Naphtylendiamin Bromwasser, so erhält man einen Niederschlag von *Dibrom-Naphtylendiamin*, der durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. Die Verbindung ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Lässt man das Brom zu lange einwirken, oder ist die Lösung zu heiss, so ist dem Präparat leicht Tribrom-Naphtylendiamin beigemengt. Operirt man aber in der Kälte, so fällt wesentlich die Monobrom-Verbindung heraus. Durch Stehenlassen mit überschüssigem Bromwasser, namentlich im Sonnenlicht, wird Alles in Dibrom-Naphtylendiamin umgewandelt.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Diamine. 1. *Phenylendiamin.* Leitet man in eine verdünnte wässrige Lösung von salzsaurem Phenylendiamin einen Strom von salpetriger Säure, so fällt unter Entwickelung von Stickstoff ein dunkel violetter Niederschlag heraus, der nach dem Waschen und Trocknen der Formel $C_{12}H_{10}N_4O_3$ entsprach. Der Körper ist in Wasser nur wenig löslich, noch weniger in Alkohol und Aether. Durch Alkalien wird er nicht verändert, Salzsäure greift ihn langsam an, unter Abscheidung von Stickstoff. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure löst er sich und die Lösung enthält *salzsaures Anilin.* — Versetzt man eine angesäuerte Lösung von salzsaurem Phenylendiamin mit salpetrigsaurem Kali, so entweicht unter Aufbrausen Stickstoff und es fällt ein brauner amorpher Körper heraus. Derselbe Körper scheint zu entstehen, wenn man in eine alkoholische Lösung des Phenylensalzes salpetrige Säure einleitet. — Auch eine alkoholische Lösung von *Dibrom-Phenylendiamin* scheidet beim Einleiten von salpetriger Säure einen braunen Körper aus. —

2. *Xylendiamin.* Eine wässrige Lösung von *salzsaurem Xylendiamin* scheidet beim Einleiten von salpetriger Säure, *ohne* gleichzeitige Gasentwickelung, einen gelben, öligen Körper aus, der mit der Zeit fest wird. Die alkoholische Lösung desselben schied wieder das Oel aus, welches in Salzsäure unlöslich war und davon nicht verändert wurde. In Schwefelsäure löste sich aber der Körper.

3. *Naphtylendiamin.* In eine wässrige Lösung von salzsaurem Naphtylendiamin wurde so lange salpetrige Säure eingeleitet, als

noch Gasentwickelung stattfand. Es schied sich ein dunkles Oel ab, aus dem dunkelgefärbten Filtrat, konnte nichts Bestimmtes isolirt werden. Als die Lösung des Naphtylensalzes mit salpetrigsaurem Kali versetzt wurde, fiel unter lebhafter Stickstoffentwickelung ein schön violetter Körper heraus, der gewaschen und durch Lösen in Weingeist gereinigt wurde. Das Filtrat davon schied beim Stehen einen braunen, offenbar vom violetten Körper verschiedenen, Niederschlag ab. Die Analyse des violetten Körpers führte zur Formel $C_{20}H_{15}N_3O_3$. Er wird von Kali gar nicht, von Salzsäure nur langsam, unter Stickstoffentwickelung, angegriffen. Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure löst er sich. Die vom Zinn befreite Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, wahrscheinlich *salzsaures Naphtylamin*. — Auch die alkoholische Lösung des *Dibrom-Phenylendiamins* wird von salpetriger Säure angegriffen. Es scheidet sich allmälig ein brauner, bromhaltiger Körper ab.

Göttingen, August 1865.

Ueber die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Azodinaphtyldiamin.

Von *W. H. Perkin.* [1])

(Journ. of the chem. soc. [2] 3, 173.)

Eine gesättigte alkoholische Lösung von *Azodinaphtyl-Diamin* wird mit conc. Salzsäure und Zinn digerirt. Die vom überschüssigen Zinn abgegossene gelbe Flüssigkeit verdampft man im Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und fällt das Zinn durch Schwefelwasserstoff. Das Filtrat muss, um Oxydation zu verhüten, möglichst schnell verdunstet werden [2]). Den trocknen Rückstand löst man in der kleinsten Menge heissen Wassers und befördert die Krystallisation durch Zusatz von conc. Salzsäure. Der nach 24 Stunden ausgeschiedene Krystallbrei wird ein oder zwei Mal mit verd. Salzsäure gewaschen und dann getrocknet. Er besteht aus den salzsauren Verbindungen des *Naphtylamins* und des *Naphtyldiamins,* einer mit dem *Naphtendiamin (Seminaphtalidin)*

---

1) Vorläufige Notizen über diese Reaktion: Ann. Ch. Ph. 129, 114 u. diese Zeitsch. Heft 11, 352.

2) In solchen und ähnlichen Fällen dürfte es am zweckmässigsten sein, durch die verdampfende Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoff zu leiten. R. Schmitt hat sich dieses Handgriffes zur Reindarstellung der Amidosalicylsäure bedient und ich hatte in zahlreichen Fällen Gelegenheit, mich von der Vortrefflichkeit des Verfahrens zu überzeugen. B.

isomeren Base. Absoluter Alkohol entzieht diesem Gemenge das salzsaure Naphtylamin und hinterlässt das Salz der anderen Base. Da aber, trotz der geringen Löslichkeit des salzsauren Naphtyldiamins in Alkohol, sich stets eine erhebliche Menge des Letzteren mit dem Naphtylamin löst, so muss die alkoholische Lösung zur Trockne verdunstet und der Rückstand erst mit kaltem und dann mit siedendem Weingeist ausgezogen werden. Aus der alkoholischen Lösung wurde reines *salzsaures Naphtylamin* $C_{10}H_9N,HCl$ gewonnen. Der Rückstand wurde noch einige Mal mit Alkohol digerirt, dann getrocknet und aus Wasser umkrystallisirt. Er bestand dann aus *salzsaurem Naphtyldiamin* $C_{10}H_{10}N_2.\ 2HCl$.

Das *freie Naphtyldiamin* oxydirt sich mit der grössten Leichtigkeit. Versetzt man die Lösung eines seiner Salze mit Kali, so ist Alles nach kurzer Zeit in eine dunkelgrüne, schmierige Masse verwandelt. Fügt man aber zu der concentrirten Lösung der salzsauren Verbindung Kali oder Ammoniak, so wird die Flüssigkeit erst trübe und nach einigen Minuten erfüllt sie sich mit prachtvollen, glänzenden Blättchen der freien Base.

Das *Naphtyldiamin* kann nur im Wasserstoffstrome unter geringer Zersetzung destillirt werden. Es geht als ein hellgelbes, bald krystallinisch erstarrendes Oel über. — Das *salzsaure Salz* $C_{10}H_{10}N_2.\ 2HCl$ kann nur sehr schwer von allem beigemengten Naphtylamin befreit werden. Es ist in Wasser mässig löslich und krystallisirt aus der siedenden Lösung in kleinen Tafeln. Durch Salzsäure wird es fast vollständig aus der wässrigen Lösung gefällt. Es ist fast unlöslich in Weingeist. Das reine Salz ist weiss, meist aber durch Oxydation gefärbt. Es hat einen brennenden Geschmack. Mit Platinchlorid und Goldchlorid liefert das salzsaure Salz schmutzig grüne Niederschläge, offenbar Oxydationsprodukte. — Das *schwefelsaure Salz* $C_{10}H_{10}N_2.H_2SO_4$ erhält man durch Zusatz von verd. Schwefelsäure zu einer heissgesättigten Lösung der salzsauren Verbindung. Es ist ein weisses, oft auch hellbraunes krystallinisches Pulver, fast unlöslich in kaltem Wasser. Zuweilen scheidet es sich in langen Nadeln aus. Beim Umkrystallisiren aus Wasser verändert es sich leicht durch Oxydation. In Alkohol scheint es unlöslich zu sein. Beim Erwärmen mit Nordhäuser Schwefelsäure entsteht eine wenig lösliche, noch nicht analysirte Sulfosäure. —

Das *salpetersaure Salz* durch Kochen des schwefelsauren Salzes mit salpetersaurem Strontium und Verdunsten der Lösung im leeren Raum erhalten, ist eine krystallinische weisse Masse, welche an feuchter Luft sich rasch schwärzt. — Das *oxalsaure Salz* krystallisirt in kleinen Büscheln.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von *Naphtyldiamin* mit

salpetersaurem Silber, so entsteht ein weisser Niederschlag, der sich augenblicklich in eine dunkelgrüne Masse umwandelt, unter Abscheidung von metallischem Silber. Mit *Sublimat* liefert die Base einen gelblichen Niederschlag, der sich selbst beim Trocknen unter der Luftpumpe rasch zersetzt und grün wird.

Eine mit *Schwefelkohlenstoff* versetzte alkoholische Lösung von *Naphtyldiamin* entwickelt allmälig Schwefelwasserstoff und scheidet nach einwöchentlichem Stehen kleine, dunkle Krystalle aus, die unter der Lupe betrachtet, durchsichtig und granatroth erscheinen. Sie sind fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol. Die schwachgelben Lösungen fluoresciren stark, namentlich nach dem Zusatz eines Tropfens Salzsäure.

Fügt man zu der Lösung eines Naphtyldiaminsalzes eine verdünnte Lösung von salpetrigsaurem Kalium, Eisenchlorid, doppelt chromsaurem Kalium, rothem Blutlaugensalz, so entsteht, selbst in den verdünntesten Lösungen, eine *prachtvoll grüne Färbung* und in concentrirten Lösungen ein flockiger, grüner Niederschlag. Dadurch können die kleinsten Mengen der Base leicht erkannt werden. Behandelt man diesen Körper mit Ammoniak, so wird er violett und durch Salzsäure braunroth gefärbt. Bei der Destillation für sich, oder mit Kali wird wieder Naphtyldiamin gebildet. Durch dieses Verhalten gegen Oxydationsmittel unterscheidet sich das Naphtyldiamin sehr scharf vom isomeren *Naphtendiamin*, welches dadurch nur braunroth oder kastanienbraun gefärbt wird.

Die Mutterlauge von dem auskrystallisirten Gemenge der beiden salzsauren Verbindungen enthält noch *Ammoniak* und *Pyridin*. Sie wird mit überschüssigem Kali destillirt und das Destillat in verd. Salzsäure aufgefangen. Man verdunstet die salzsaure Flüssigkeit zur Trockne, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus, verdampft den alkoholischen Auszug und behandelt den Rückstand mit rauchender Salpetersäure zur Zerstörung von allem noch beigemengten Naphtylamin und Naphtyldiamin. Man destillirt dann abermals mit Kali und wiederholt die Reinigung in der angeführten Weise noch einmal. Das syrupförmige Produkt wird hierauf in Wasser gelöst und mit Platinchlorid versetzt. Es scheidet sich anfangs etwas Platinsalmiak aus, verdunstet man das Filtrat davon über Schwefelsäure, so erhält man schöne Krystalle, welche, mit Aether und Alkohol gewaschen und bei 100° getrocknet, den Platingehalt des *Pyridindoppelsalzes* zeigten. Kocht man diese Krystalle 2 Tage lang mit Wasser, so entsteht der charakteristische schwefelgelbe Niederschlag von *salzsaurem Platinopyridin* G_5H_5NPt, Cl_2.

Die Spaltung des *Azodinaphtyldiamin's* drückt der Verf. durch folgende Gleichung aus:

$$N_2 \left\{ \begin{matrix} (C_{10}H_7)_2 \\ N \\ H \end{matrix} \right. + 2H_2 = N \left\{ \begin{matrix} C_{10}H_7 \\ H_2 \end{matrix} \right. + N_2 \left\{ \begin{matrix} \overset{'''}{C_{10}H_7} \\ H_3 \end{matrix} \right.$$

Hierbei bleibt die Bildung des *Pyridins* unberücksichtigt. Dieses bildet sich zwar nur in geringer Menge, aber regelmässig bei jedem Versuch. Die Formel des Pyridins C_5H_5N ist genau die Hälfte von der des Naphtyldiamins $C_{10}H_{10}N_2$.

Der Verf. hat die von Griess entdeckten Azoverbindungen der Phenylreihe einer gleichen Behandlung, wie das Azodinaphtyldiamin, unterworfen und wie es scheint anologe Körper erhalten. Auch die Mono- und Dinitro-Verbindungen des Naphtalins und Benzols liefern mit nascirendem Wasserstoff geringe Mengen von Nitrilbasen.

Ueber das Zirkonium.

Von *L. Troost.*

(Compt. rend. 61, 109).

Krystallisirtes Zirkonium ist eine sehr harte stark glänzende, dem Antimon ähnliche Substanz. Es bildet breite Tafeln, die sich nach 2 Ebenen spalten lassen, welche einen Winkel von 93° unter einander bilden. Diese beiden Ebenen sind ausserdem unter einem Winkel von 103° gegen die am meisten entwickelte Fläche geneigt. Die Messungen sind nur annähernd, da die Krystalle zwar bis zu 1 Cent. breit, aber nur 0,1 bis 0,2 Millim. dick waren. Spec. Gew. des Zirkoniums = 4,15, also ziemlich übereinstimmend mit dem der Zirkonerde[1]). Es ist weniger schmelzbar als Silicium. Bei Dunkelrothgluth wird es von Sauerstoff nicht angegriffen, in der Weissglühhitze bedeckt es sich mit einer dünnen, irisirenden Oxydschicht. Nur vor dem Knallgasgebläse kann das Zirkonium verbrannt werden. —

Mit *Chlor* verbindet sich das Zirkonium, bei Dunkelrothgluth, unter Erglühen. Von schmelzendem *Kalihydrat* wird das Zirkonium unter Wasserstoffentwickelung oxydirt. Die Einwirkung hört auf, sobald alles Wasser des Kalihydrates zersetzt ist. Schmelzender *Salpeter* und *chlorsaures Kali* sind ohne Wirkung auf Zirkonium. Lange mit *Kieselsäure* bei Weissgluth erhitzt, scheidet das Zirkonium amorphes Silicium ab. *Borsäure* scheint unter diesen Umständen kaum angegriffen zu werden.

Schwefelsäure und *Salpetersäure* sind in der Kälte ohne Wirkung auf Zirkonium. Die concentrirten Säuren greifen es in der

1) Das krystallisirte Silicium hat bekanntlich ebenfalls nahezu dasselbe spec. Gew., wie die Kieselerde.

Hitze sehr langsam an. — *Salzsäuregas* wirkt bei Dunkelrothgluth auf Zirkonium ein und bildet das gewöhnliche *Chlorid*. Ein *Chlorür*, wie es unter diesen Umständen das Silicium bildet, entsteht nicht. Concentrirte *Salzsäure* wirkt in der Kälte nicht ein. (Unterschied von *Aluminium*). Erst bei 50⁰ fängt die Einwirkung an, sie geht selbst bei 100⁰ nur langsam vor sich. — *Königswasser* wirkt in der Kälte sehr langsam ein, ziemlich rasch in der Hitze. *Flusssäure*, sowohl concentrirte wie verdünnte, wirkt selbst in der Kälte lebhaft auf Zirkonium ein (Unterschied von Silicium).

Darstellung des Zirkoniums. Man erhitzt bei der Schmelzhitze des Eisens, in Tiegeln von Gaskohle ein Gemenge von 1 Thl. Fluorzirkon-Kalium und $1^1/_2$ Thl. Aluminium. Nach dem Erkalten findet man auf der Oberfläche des Aluminiums krystallinische Tafeln, welche gegen einander gedrückt sind, wie Blätter eines Buches. Durch Behandeln der Aluminiumkugel mit Salzsäure, welche mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt ist, scheidet man das Zirkonium ab. Sobald alles Aluminium gelöst ist, erhält man ausserdem Blättchen einer Legirung von Zirkonium und Aluminium. Die Reduktion des Fluorzirkonkaliums erfolgt schon bei einer niedrigeren Temperatur, als oben angegeben, aber man erhält in diesem Fall fast nur die Zr — Al Legirung. Auch aus Chlorzirkon-Natrium lässt sich das Zirkonium abscheiden.

Die Analyse des krystallisirten Zirkoniums ergab 98,51% Zr., 1,29% Al und 0,55% Si.

Als der Verf. den Dampf des Chlorzirkoniums über Aluminium leitete, das in einer Porzellanröhre erhitzt wurde, durch welche zugleich ein Wasserstoffstrom strich, erhielt er eine schwammige Masse, auf deren Oberfläche, unter dem Mikroskop erkennbare sehr scharfe, kleine Krystalle sich befanden. Bei der Zerlegung des Fluorzirkonkaliums oder Chlorzirkon-Natriums durch den *elektrischen Strom* wurden krystallinische, sehr stark glänzende Blättchen erhalten. Sie zersetzten, wie elektrolytisch dargestelltes Aluminium, schon in der Kälte das Wasser.

Graphitförmiges Zirkonium wurde in kleinen, stahlgrauen Schuppen nur erhalten durch Zerlegung des Zirkonerde-Natrons durch Eisen bei Kupferschmelzhitze.

Amorphes Zirkonium, mit allen von Berzelius angegebenen Eigenschaften, bildet sich beim Ueberleiten von Chlorzirkonium über in einer Porzellanröhre erhitztes Natrium, ferner durch Erhitzen von Chlorzirkon-Natrium mit Natrium, oder mit Zink und Natrium. Es entsteht ebenfalls, wenn man bei diesen Reduktionen das Natrium durch Magnesium ersetzt.

Demnach scheint das Zirkonium in der Gruppe des Kohlenstoffs einen ähnlichen Platz einzunehmen, wie das Antimon in der

Stickstoffgruppe. Es bildet den Uebergang vom Silicium zum Aluminium und rechtfertigt die Ansicht Deville's, der eine natürliche Gruppe, gebildet aus C, Bo, Si, Zr und Al aufstellte.

Ueber die Leinölsäure.

Von Dr. Otto Süssenguth.

Die Leinölsäure ist bereits von Socc, Schüler und Oudemanns untersucht worden, doch sind die Resultate theils sehr unsicher, theils dehnt sich die Untersuchung nur auf ein sehr geringes Gebiet aus.

Die im organischen Laboratorium des Königl. Gewerbeinstitut's zu Berlin unter Leitung von Dr. A. Baeyer vorgenommenen Untersuchungen über die Angelica-Oel- und Elaïdinsäure veranlassten mich desshalb diese auch auf die Leinölsäure auszudehnen, und will ich in Folgendem vorläufig kurz das Ergebniss mittheilen.

Die flüssige Säure des Leinöls wurde im Allgemeinen nur mit wenig Abänderungen nach den bereits bekannten Methoden dargestellt, aus einem reinen frischen Leinöl, das eines Theils durch kalte Pressung, andern Theiles durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff erhalten war. Reine, deutlich krystallinische Salze der Säure, die mit der Zeit sich nicht veränderten darzustellen, war bisher nicht gelungen, doch wurde die als rein angenommene Säure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{28}O_2$ betrachtet.

Es war mir nun gelungen, ein Zinksalz darzustellen, das aus kochendem, absoluten Alkohol vollständig deutlich in warzenförmig gruppirten Nadeln krystallisirte und nach mehrmaligem Umkrystallisiren nach Wochen langem Stehen sich weder in Farbe noch in Zusammensetzung veränderte. Da jedoch die Analyse desselben keine mit den Oudemann'schen etc. für die Säure erhaltenen Zahlen, Uebereinstimmung zeigte, so nahm ich das erhaltene Salz nur zur Hand, um mir eine möglichst farblose leichtflüssige Säure daraus darzustellen und durch weitere Versuche und besonders durch die Einwirkung von Brom zu bestimmten Zahlen zu gelangen.

Lässt man in die Säure langsam unter Abkühlung Brom eintropfen, so tritt heftige Bromwaserstoff-Entwicklung unter bedeutender Erhitzung ein und die Masse wird fest. Sie löst sich vollständig in Aether. In kaltem Alkohol ist nur ein Theil löslich, der beim Verdampfen oder Zusatz von Wasser als schweres röthlich gelbes Oel erhalten wird.

Der unlösliche Theil dagegen, der in bedeutender Menge sich bildet, löst sich beim Kochen und scheidet sich aus ganz ver-

dünnten Lösungen in glänzenden krystallinischen Blättchen aus, aus concentrirten und bei Zusatz von Wasser in weissen Flocken. Je weisser und leichtflüssiger die Säure selbst war, desto weniger von der öligen Substanz schien sich zu bilden, je dunkler, desto mehr, doch muss vorläufig noch dahingestellt bleiben, ob und in welcher Weise die Entstehung der beiden Substanzen von der Reinheit der Oelsäure selbst abhängt. Eine Analyse des Oels gelang nicht, da dasselbe stets einen Theil des festen Körpers auflöste und selbst sehr schwer vollständig von Alkohol zu befreien war. Die Analyse der durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigten Krystalle ergab Zahlen, die für die Formel „$C_{16}H_{26}O_4Br_4$" zutreffend sind, und mit Bezug auf die für das Zinksalz der Leinölsäure erhaltenen Zahlen, die sich auf die Formel $C_{16}H_{25}O_2Zn$ führen lassen, dürfte anzunehmen sein, dass die Leinölsäure selbst nicht die Formel $C_{16}H_{28}O_2$, sondern $C_{16}H_{26}O_2$ hat, dass bei Einwirkung von Brom 4 At. Wasserstoff durch 4 Brom substituirt werden und mit 2 Aequivalenten Wasser die feste und krystallinische Verbindung entsteht.

Salze der Säure wurden mit Baryt, Zink, Blei, Silber, doch da dieselben nur in kochendem Alkohol löslich, nicht absolut rein erhalten. Bei weiterer Fortführung der Arbeit, die vorbehalten bleibt, wird sich hoffentlich ein bestimmteres Urtheil abgeben lassen; ebenso soll binnen Kurzem ausführlicher über die ganze Untersuchung berichtet werden. — Frisch gefälltes Silberoxyd wirkte nach langem Kochen mit der mit Wasser angerührten Bromverbindung nicht ein, sondern gab die Zahlen der ursprünglichen Säure, ebensowenig gab die Behandlung mit Natrium-Amalgam ein Resultat. — Anilin mit Leinölsäure selbst, bei 180° im zugeschmolzenen Rohre erhitzt, gab glänzende aus Alkohol krystallisirende Blättchen, die jedoch vorläufig wegen zu gering erhaltener Menge nicht untersucht werden konnten.

Beiträge zur Kenntniss der chemischen Aehnlichkeit von Schwefel und Selen. Selendithionige Säure. Selentrithionsäure.

Von *B. Rathke.*

(Journ. f. pr. Chem. 95, 1).

Graf Schaffgotsch hatte angegeben, dass schwefligsaures Alkali Selen auflöst und dass alles Selen aus dieser Lösung durch Säuren rein abgeschieden wird. Dem Verf. ist es gelungen, durch Versuche die hierbei stattfindenden Vorgänge zu erklären.

Eine möglichst neutrale Lösung von schwefligsaurem Kali wurde mit Selen digerirt. Die leicht zersetzbare Lösung schied beim Erkalten und auf Zusatz von Wasser Selen ab. Die erkaltete und filtrirte Flüssigkeit konnte durch Verdunsten in der Kälte ohne Zersetzung concentrirt werden. Es krystallisirte dann zuerst, oft in nicht unbedeutender Menge ein schwerlösliches selenhaltiges Salz in kleinen glänzenden Prismen (KO,S_2SeO_5, von dem später die Rede sein wird) gemischt mit etwas schwefelsaurem Kali; dann schoss das die Hauptmasse bildende selenhaltige Salz in glänzenden, vollkommen farblosen sechsseitigen Tafeln an.

Die Krystalle sind sehr leicht löslich, werden deshalb frei von dem oben erwähnten schwerlöslichen Salz erhalten, schliessen aber stets sehr bedeutende Mengen von überschüssiges schwefligsaures Kali enthaltender Mutterlauge ein, von der sie durch Zerdrücken und Abpressen nicht ganz befreit werden können. Sie zerfliessen an feuchter Luft, über Schwefelsäure verwittern sie und zerfallen zu einem weissen Pulver, das aber noch, erst bei höherer Temperatur unter Zersetzung des Salzes austreibbares Krystallisationswasser festhält. Die Analyse führte abgesehen vom Wassergehalt zur Formel $KO,SeSO_2$. Das Salz enthielt also entweder eine Säure $HO,SSeO_2$, oder es war ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem und unterselenigsaurem Kali. Alle Reactionen des Salzes sowohl, wie auch der Umstand, dass unterselenigsaures Kali noch nicht bekannt ist und vom Verfasser nicht erhalten werden konnte, sprechen für die erstere Ansicht. Er nennt die Säure selendithionige Säure.

Auf Zusatz von Säuren, auch von schwefliger Säure zum selendithionigsauren Kali fällt alles Selen frei von Schwefel und unter Entwicklung von schwefliger Säure aus. Auf Zusatz von Chlorbarium zu der Lösung des Salzes fällt schwefligsaurer Baryt und Selen. Kalksalz zeigt dieselbe Reaction. Durch Erhitzen mit ammoniakalischer Silberlösung wird Selensilber und Schwefelsäure erhalten. Beim Kochen mit Cyanquecksilber entstehen Selenquecksilber und Schwefelsäure in äquivalenten Mengen. Neutrale Lösung eines Cadmiumsalzes erzeugt einen weissen Niederschlag von selendithionigsaurem Cadmium, das aber durch Stehen in der Flüssigkeit und leichter durch Kochen zersetzt wird in rothbraunes Selencadmium und in Lösung gehende Schwefelsäure. Selendithionigsaures Kali mit frisch gefälltem Schwefelsilber digerirt, giebt unterschwefligsaures Kali und Selensilber. Durch Jod wird Selen abgeschieden, das auf weiteren Zusatz von Jod in Folge von Oxydation wieder in Lösung geht. Eisenchlorid scheidet Selen ab neben einem braunen, Eisenoxyd enthaltenden Niederschlage. Das selendithionigsaure Natron, Ammon und Magnesia sind sehr wenig beständig. Alle diese Reactionen des Kalisalzes hält der Verfasser

für am besten ausgedrückt durch die Formel $\left.\begin{matrix}K\\SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Se\\O\end{matrix}$, während das entsprechende unterschwefligsaure Kali zu schreiben wäre: $\left.\begin{matrix}K\\SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S.\\O\end{matrix}$

Selentrithionsäure. Das beim Concentriren der Lösung von Selen in schwefligsaurem Kali zuerst auskrystallisirende Salz hat die Zusammensetzung KaO,S_2SeO_5. Es entspricht also dem trithionsauren Kali. Der Verf. schreibt seine Formel $\left.\begin{matrix}K\\SO_2\\SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Se\\O\\O\end{matrix}$ und die des trithionsauren Kali's $\left.\begin{matrix}K\\SO_2\\SO_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\O.\\O\end{matrix}$

Es ist wasserfrei, löst sich in Wasser klar auf; in der Kälte giebt es mit Säuren keinen Niederschlag, beim Kochen mit Säuren fällt Selen unter Entweichen von SO^2. — SO^2 ist ganz ohne Einwirkung. Mit Chlorbarium giebt es keinen Niederschlag. Die übrigen Reactionen sind die des trithionsauren Kali's, mit dem Unterschiede, dass in die Niederschläge Selen statt Schwefel eingeht.

Das Salz wird besonders in grosser Menge bei obiger Darstellung erhalten, wenn die Lösung saures, schwefligsaures Kali enthielt, da dann die SO_2 auf das selendithionigsaure Kali ähnlich wirkt, wie sonst auf das unterschwefligsaure Kali, wo bekanntlich trithionsaures Kali entsteht. Wendet man freie SO_2 an, so geht die Zersetzung weiter, es wird Selen gefällt und $KO,2SO_2$ gebildet. Am besten erhält man das Salz, wenn man zu einer concentrirten Lösung von selendithionigsaurem Kali, die neutrales schwefligsaures Kali zugemischt enthält, eine concentrirte Lösung von seleniger Säure hinzufügt. Die sich abscheidenden Krystalle bilden reines Material für die Analyse. Diesen beiden Bildungsweisen des selentrithionigsauren Kali's analog, erhält man durch Einwirkung von unterschwefligsaurem und zweifach schwefligsaurem Kali, und von unterschwefligsaurem Kali und schwefliger Säure trithionsaures Kali. Die Zersetzungsformel $2(KO,S_2O_2)+3SO_2=2(KO,S_3O_5)+S$ erklärt, nach dem Verfasser, diese Vorgänge nicht vollständig. Die Thatsachen, dass KO,S_2O_2 und SO_2 trithionsaures Kali und Schwefel — KO,S_2O_2 und SeO_2 trithionsaures Kali, Schwefel, Selen und selenigsaures Kali — $KO,SSeO_2$ und $KO,2SO_2$ selentrithionsaures Kali, trithionsaures Kali und unterschwefligsaures Kali — $KO,SSeO_2$ und SeO_2 selentrithionsaures Kali, Selen und selenigsaures Kali geben, werden vom Verf. erklärt, indem er annimmt, dass ein Theil des angewandten KO,S_2O_2 resp. $KO,SSeO_2$ unter dem Einfluss von SO_2 oder SeO_2 zerfällt in die Elemente von KS resp.

KSe und in den Rest SO_3, welcher an' einen andern Theil des angewandten Salzes tritt und KO,S_3O_5 resp. KO,S_2SeO_5 bildet.

Versuche des Verfasser's, diese Verbindungen isomerer Körper dadurch zu erhalten, dass er Schwefel in unterselenigsaurem Kali auflöste, scheiterten daran, dass es ihm auf keine Weise gelang, unterselenigsaures Kali zu erhalten.

Die Analyse des selendithionigsauren Kalis bot desshalb Schwierigkeiten, weil das Salz nicht rein erhalten werden konnte, sondern immer etwas anhängendes KO,S_2O_2 und KO,SO_2 enthielt. Der Verf. benutzte die Zersetzung des Salzes durch Erhitzen mit Cyanquecksilber zur Ermittlung der Zusammensetzung. Die beiden neben einander hergehenden Processe

$$KO,SSeO_2 + HgCy + HO = HgSe + KO,SO_3 + HCy \text{ und}$$
$$KO,S_2O_2 + HgCy + HO = HgS + KO,SO_3 + HCy$$

geben durch Bestimmung des HgS und HgSe, sowie des gebildeten KO, SO_3 Mittel an die Hand, um das Verhältniss vom Schwefel zum Selen im selendithionigsauren Kali festzustellen. Es wurde immer ein geringer Ueberschuss von SO_3 erhalten, der grösstentheils durch Oxydation von KO,SO_2 bei der Analyse entstanden sein musste.

Die Analyse des selentrithionsauren Kali's geschah durch Zersetzen des Salzes mit ammoniakalischer Chlorsilberlösung, Bestimmung des Selensilbers und der Schwefelsäure. Die Analysen stimmen mit den durch die Formel

$$KO,S_2SeO_5 + AgO = AgSe + KO,SO_3 + SO_3$$

verlangten Zahlen.

Ueber den Stassfurtit.

Von *Dr. A. Steinbeck.*

(Pogg. Ann. 125, 68).

Bergrath Bischof[1]) nimmt im Stassfurtit $2(3MgO + 4BO_3) + MgCl$, nicht wie Heintz und Sievert[2]) $2(3MgO + 4BO_3) + MgCl + HO$ Wasser an und hält ihn für eine dimorphe Form des Lüneburger Boracit. Der Verf. hat den Stassfurtit zur Analyse gut mit kochendem und kaltem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat des in Wasser nicht ganz unlöslichen Salzes mit Silberlösung nur opalisirend wurde.

Eine bei 100° getrocknete Menge des Salzes 20,7944 verlor bei starker Rothgluth bis zu 20,7626 und bei 2—5 stündigem

1) Die Steinsalzwerke bei Stassfurt.
2) Zeitschrift f. d. ges. Naturw. B. 13.

stärksten Glühen nach und nach bis 20,6628 an Gewicht, also erst nach langem Glühen trat ein wesentlicher Verlust ein. Dabei ging Borsäure und Chlor in nachweisbaren Mengen weg. Um dies zu vermeiden, wurde Stassfurtit sehr gut gemischt mit reinem Bleioxyd in einer Kugelröhre und einem wohlgetrockneten langsamen Luftstrom erst bei 120° und dann bei Schmelzhitze entwässert und das Wasser in einem Chlorcalciumrohre aufgefangen. Es zeigte sich, dass 0,601% HO entwichen, davon 0,481% zwischen 200—250° und 0,1205% von 250° bis zum Schmelzpunkt des Salzes. Da aber die oben angeführte Formel mit 1 Atom HO 2% HO verlangt, so ist anzunehmen, dass die geringe gefundene Menge HO nur eingeschlossenes Mutterlaugenwasser ist. Heintz[1]) hat selbst gezeigt, dass auch der Lüneburger Boracit geringe Mengen HO enthält.

Ueber die Einwirkung des Zinkäthyls auf leucinsaures Aethyl.

Von *E. Frankland* und *B. F. Duppa.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 29.)

Wird Zinkäthyl zu Leucinsäureäther gesetzt, welcher vorher in einer Kältemischung abgekühlt wurde, so bringt jeder Tropfen ein Zischen hervor, Ströme von Aethylwasserstoff werden entwickelt und das Gemisch erstarrt zuletzt zu einer weissen, zähen Masse, welche beim Erwärmen schmilzt und bei ungefähr 100° unter heftiger Reaktion und starker Gasentwicklung zu einer pechartigen Masse erstarrt, die beim Behandeln mit Wasser und Destillation etwa den vierten Theil des angewandten Leucinsäure-Aethers giebt. Wird die weisse Masse nicht erhitzt, sondern mit Wasser gemischt, so braust sie stark auf, es bildet sich Zinkoxydhydrat und reiner Leucinsäureäther scheidet sich in einer der ursprünglich angewandten nahezu gleichen Menge ab. Eine quantitative Bestimmung des zur Zersetzung einer bestimmten Menge Zinkäthyl erforderlichen Aethers und des dabei entwickelten Aethylwasserstoff's führte zu der Gleichung:

$$C_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ OH\\ \overline{O}\\ OC_2H_5\end{matrix}\right. + Zn\left\{\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right. = C_2\left\{\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ OZnC_2H_5\\ \overline{O}\\ OC_2H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}$$

Leucins.-Aether — Zinkmonoäthyl-Leucins.-Aether

---

1) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. B. 13, 109.

Der *Zinkmonoäthyl-Leucinsäure-Aether* ist ein farbloser, zäher fester Körper, löslich in Aether, aber nicht krystallisationsfähig. Er absorbirt Sauerstoff mit Begierde und zersetzt sich mit Wasser unter Aufbrausen in Zinkoxyhydrat, Aethylwasserstoff und Leucinsäure-Aether. Er entfärbt eine ätherische Jodlösung sofort unter Bildung von Jodäthyl, Jodzink und *Zinko-Leucinsäureäther.* Nach der Entfernung des Aethers und Jodäthyls bildet das Gemisch der beiden letztern Körper eine durchsichtige gummiartige Masse, die leicht in Aether, Schwefelkohlenstoff und Caoutschoucin löslich ist, aber nicht krystallisirt. Alle Versuche, die beiden Körper von einander zu trennen, waren vergeblich.

Die Einwirkung des Zinkäthyls auf Leucinsäure-Aether wirft viel Licht auf die Bildung des letzteren aus Zinkäthyl und Oxaläther (s. Ann. d. Ch. u. Ph. 126, 109) und lässt kaum einen Zweifel, dass bei dem Zusatz von Zinkäthyl zu Leucinsäure-Aether die Zinkverbindung wieder gebildet wird, aus welcher der Aether zuerst entstanden war. Die beiden Phasen bei der Bildung des Leucinsäureäthers können deshalb ausgedrückt werden durch die 2 Gleichungen:

$$C_2\left\{\begin{array}{l} O \\ OC_2H_5 \\ O \\ OC_2H_5 \end{array}\right. + 2Zn\left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}\right. = C_2\left\{\begin{array}{l} (C_2H_5)_2 \\ OZn\,C_2H_5 \\ O \\ OC_2H_5 \end{array}\right. + Zn\left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{array}\right. ;$$

Oxaläther — Zinkmonoäthyl-Leucinsäure-Aether

$$C_2\left\{\begin{array}{l} (C_2H_5)_2 \\ OZn\,C_2H_5 \\ O \\ OC_2H_5 \end{array}\right. + 2H_2O = C_2\left\{\begin{array}{l} (C_2H_5)_2 \\ OH \\ O \\ OC_2H_5 \end{array}\right. + Zn\left\{\begin{array}{l} OH \\ OH \end{array}\right. + \left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ H \end{array}\right\}.$$

Zinkmonoäthyl-Leucins.-Aether — Leucins.-Aether — Zinkoxydhydrat.

Ueber das Catechu und das Catechin.

Von *H. Hlasiwetz.*

(Ann. Ch. Ph. 134, 118).

Rohes Catechu und daraus dargestelltes Catechin geben, nach Versuchen von J. Malin, mit Kalihydrat geschmolzen, Protocatechusäure und Phloroglucin. Diese 2 Verbindungen wurden nach dem beim Maclurin befolgten Verfahren (Ann. Ch. Ph. 127, 353) getrennt. Der Verf. vermuthet hier eine Zersetzung nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{38}H_{18}O_{16}}_{\text{Catechin}} + 4O = \underbrace{C_{14}H_6O_8}_{\text{Protocatechus.}} + \underbrace{2C_{12}H_6O_6}_{\text{Phloroglucin}}$$

und giebt demnach dem Catechin die Formel $C_{38}H_{18}O_{16}$ und nicht $C_{24}H_{12}O_{10}$ wie Kraut und Delden (Ann. Ch. Ph. 128, 285). Er zeigt, dass seine Formel für die von Kraut und Delden, Neubauer, Zwenger, Hagen und Delffs ausgeführten Analysen des Catechins und seiner Hydrate passt und ebenfalls für die Analyse des über 100⁰ getrockneten Catechins, wenn man einen Austritt von Wasser bei diesem Wärmegrad annimmt, ebenso steht sie in einfachem Zusammenhang zu der des Catechuretin's und Bromcatechuretin's und endlich zu einer Bleiverbindung des Catechins.

Die Piperinsäure, die nach Kraut und Delden mit Catechuretin isomer und ähnlich constituirt sein soll, giebt kein Phloroglucin. — Das Kino, in dem Catechin gefunden worden ist, giebt von allen, dem Verf. als Phloroglucin liefernd bekannten Materialien die wohlfeilste Ausbeute an Phloroglucin. Beim Behandeln mit Kali gaben 100 gr. Kino 12 gr. Phloroglucin.

Ueber das Catechin.

Von *P. Schützenberger* und *A. Rack.*

(Bull. de la soc. chim. Juill. 1865, 5).

Das Catechin wurde rein, krystallisirt und weiss erhalten durch Behandeln des gelben Catechu von Bombay mit kaltem Wasser, um die Catechugerbsäure zu entfernen. Der in kochendem Wasser gelöste Rückstand lieferte beim Erkalten eine Krystallisation von gelbem Catechin. Dieses wurde gewaschen, ausgepresst, wieder in siedendem Wasser gelöst und mit essigsaurem Blei gefällt, wobei sorgfältig die ersten Theile des Niederschlags, welche fast die sämmtliche braune Substanz mit niederrissen, entfernt wurden. Die Bleiverbindung wurde darauf in Wasser suspendirt mit Schwefelwasserstoff zersetzt und siedend heiss filtrirt. Das Catechin krystallisirt in rein weissen kleinen, bei 217⁰ schmelzenden Nadeln. Bei der Analyse wurden Zahlen erhalten, welche mit den von Neubauer, Zwenger, Van Delden und Kraut gefundenen übereinstimmten, aber gleich gut für die Formeln $C_{10}H_{10}O_4$, $C_{12}H_{12}O_5$ und $C_{22}H_{22}O_9$ passten. Wird das Catechin mit Chlorbenzoyl einige Stunden auf 190⁰ erhitzt, so verwandelt es sich unter Freiwerden von Chlorwasserstoff in eine braune Masse. Nach dem Abdestilliren des grössten Theiles des überschüssigen Chlorbenzoyls wurde der Rückstand bis zur voll-

ständigen Entfernung der Benzoësäure mit siedendem Wasser behandelt. Die rückständige braune Masse bestand aus 2 Verbindungen, von denen die eine in Alkohol löslich war und auf Zusatz von Wasser in braunen Flocken gefällt wurde, die andere aber in Alkohol unlöslich war. Der ersteren Verbindung entspricht eine der 3 Formeln:

$C_{10}H_9(C_7H_5O)O_4$, $C_{12}H_{11}(C_7H_5O)O_5$, $C_{22}H_{20}(C_7H_5O)_2O_9$,

die letztere scheint ein Derivat des Catechuretin's von Kraut und Van Delden und entweder

$C_{10}H_7(C_7H_5O)O_3$ oder $C_{12}H_9(C_7H_5O)O_4$ oder $C_{22}H_{16}(C_7H_5O)_2O_7$

zu sein. Zur Entscheidung für die eine oder andere Formel eignen sich diese Verbindungen nicht.

Beim Erhitzen mit Wasser und Jodphosphor (PJ_3) auf 100° löst sich das Catechin anfänglich klar auf, aber nach einiger Zeit scheidet sich eine gelbe, anfänglich weiche Substanz ab, welche nach der Beendigung der Einwirkung eine gelbe, elastische Masse bildet von körniger Structur, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und Eisessig. Von den drei Formeln $C_{20}H_{20}O_7$, $C_{24}H_{24}O_9$ und $C_{22}H_{22}O_8$ stimmte die letztere am besten mit dem Resultat der Analyse.

Wird das Catechin in Essigsäure-Anhydrid gelöst und gepulvertes Baryumsuperoxyd hinzugefügt, so scheidet sich auf nachherigem Zusatz von Wasser eine weisse, in siedendem Wasser völlig unlösliche Substanz ab, die bei etwas über 100° schmilzt und deren Zusammensetzung am besten mit der Formel $C_{21}H_{20}O_{10}$ übereinstimmte. — Beim Erhitzen mit Chromsäure wird das Catechin zu einer hellbraunen, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslichen Substanz oxydirt, deren Analyse zur Formel $C_{21}H_{14}O_{10}$ führte. Diese braune Substanz *„Japoninsäure"* genannt, bildet sich auch, wenn bei dem vorigen Versuch statt Essigsäure-Anhydrid Eisessig angewandt wird und auch beim Erhitzen des Catechin's mit verd. Salpetersäure neben Kohlensäure und Oxalsäure. Ihr verdanken die mit Catechu gefärbten Zeuge ihre Farbe. Für das Catechin halten die Verf. die Formel $C_{22}H_{22}O_9$ für die wahrscheinlichste.

Ueber Hydrazoanilin.

Von *Dr. Albert Haarhaus.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 162).

Nitranilin, aus reinem Dinitrobenzol mit Ammoniak und Schwefelwasserstoff in der Kälte dargestellt, wurde in alkoholischer Lösung nach und nach mit Natriumamalgam versetzt. Anfangs

entwickelte sich keine Spur von Wasserstoff, die Flüssigkeit färbte sich etwas dunkel und schied eine geringe Menge eines gelbbraunen Niederschlags ab, der sich schwer in Alkohol, Aether und Wasser, aber leicht in verd. Salzsäure löste. Es wurde heiss davon abfiltrirt, mit Wasser ausgefällt und der Niederschlag nach dem Auswaschen aus Alkohol umkrystallisirt. So wurden lange, goldgelbe, hübsch krystallisirte Nadeln von *Hydrazoanilin* $\text{€}_{12}H_{14}N_4$ erhalten. Es ist eine ziemlich starke Base, schmilzt etwas über 140° und sublimirt zum grössten Theil unzersetzt bei höherer Temperatur, in Wasser ist es schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich.

Das *schwefelsaure Hydrazoanilin* $\text{€}_{12}H_{14}N_4,H_2S\Theta_4$ scheidet sich auf Zusatz von Schwefelsäure zu der concentrirten alkoholischen Lösung der Base als gelber krystallinischer, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether schwer löslicher Niederschlag ab.

Das *salzsaure Salz* $\text{€}_{12}H_{14}N_4,2HCl$, auf dieselbe Weise dargestellt, scheidet sich sofort in feinen, wie Musivgold glänzenden Krystallblättchen ab und ist leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und fast unlöslich in Aether.

Das *salpetersaure Salz* bildet gelbe, in Wasser leicht, in Alkohol und Aether schwerer lösliche Nadeln.

Das *Platindoppelsalz* $\text{€}_{12}H_{14}N_4, 2HCl, 2PtCl_2$ wird als fleischfarbiger, in Wasser und Alkohol schwer, in Aether nicht löslicher Niederschlag durch Fällen einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydrazoanilin mit Platinchlorid erhalten.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf das Betanitranilin konnte der Verf. keinen krystallisirbaren Körper erhalten, es entstand nur eine schwarzbraune, harzartige Masse.

Weitere Mitttheilungen über die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe.

Von *Rudolph Fittig.*

Die Versuche, welche ich vor einiger Zeit in Gemeinschaft mit Tollens und Glinzer über die synthetische Bildung der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe ausführte (s. diese Zeitschr. N. F. I,4) ergaben das theoretisch nicht unwichtige Resultat, dass durch die Einführung von Methyl an die Stelle von Wasserstoff im Benzol das homologe Toluol und durch abermalige Substitution eines Wasserstoffatoms in diesem durch Methyl das Xylol entsteht; sie zeigten aber auch zugleich, dass durch die Einführung anderer, mit dem Methyl homologer Alkoholradicale in das Benzol und Toluol Kohlenwasserstoffe gebildet werden,

welche mit den im Steinkohlentheer enthaltenen wirklichen Homologen des Benzols nur isomerisch, aber nicht identisch sind. Wenngleich nun diese Versuche mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit den Schluss gestatteten, dass auch die übrigen Kohlenwasserstoffe im Steinkohlentheeröl Methyl-Derivate des Benzols seien, so schien mir eine weitere Bestätigung dieser Ansicht durch neue Versuche doch von Wichtigkeit zu sein und ich veranlasste deshalb Herrn T. Ernst aus Cassel zur Darstellung und Untersuchung des Methyl- und Aethyl-Xylols. Beide Kohlenwasserstoffe wurden genau auf dieselbe Weise, wie die früher beschriebenen Verbindungen mittelst Monobromxylol und Jodmethyl oder Bromäthyl bereitet. Den Siedepunct des reinen Bromxylols fand Herr Ernst bei 203 bis 204°, also beträchtlich niedriger, als Wahlforss, der 212° angiebt.

Das *Methyl-Xylol* $\mathrm{C_9H_{12}}$ ($\mathrm{C_8H_9(CH_3)}$ oder $\mathrm{C_6H_3(CH_3)_3}$ siedet constant bei 165—166°. Es verbindet sich mit Brom unter Entwicklung von Bromwasserstoff zu einer festen Monobromverbindung. Die Darstellung derselben gelingt am besten, wenn man zu einem Mol. des Kohlenwasserstoffs nur $^1/_2$ Mol., also die Hälfte der berechneten Menge Brom langsam hinzufügt. Die ganze Masse erstarrt dann zu einer festen Krystallmasse. Bei weiterem Zusatz derselben Menge Brom wird diese wieder flüssig und enthält dann neben der Monobromverbindung und unverändertem Kohlenwasserstoff ein flüssiges Bromür, von dem sich die krystallisirende Verbindung nur schwer trennen lässt. Die Monobromverbindung krystallisirt aus Alkohol in grossen, farblosen Blättchen, welche bei 73° schmelzen und in jeder Hinsicht identisch mit dem von Beilstein und Kögler dargestellten Bromcumol sind. Als sehr characteristisch für das Cumol fanden Beilstein und Kögler die Eigenschaft des sulfocumolsauren Baryts bei 100° 1 Atom Krystallwasser zurückzuhalten. Das aus dem Methyl-Xylol dargestellte Barytsalz, welches im Aeussern und in seinen Löslichkeitsverhältnissen vollständig jenem Salze glich, verlor ebenfalls erst zwischen 150 und 180° ein Atom Krystallwasser.

Durch diese vollständige Uebereinstimmung bei den beiden am meisten characteristischen Verbindungen schien uns die Identität des Methyl-Xylols mit dem Cumol aus Steinkohlentheeröl so hinlänglich bewiesen zu sein, dass wir die Darstellung anderer Derivate für überflüssig hielten. — Diese Versuche bestätigen demnach in jeder Hinsicht die früher ausgesprochenen theoretischen Ansichten und da das Cumol das letzte bekannte Glied der dem Benzol wirklich homologen Kohlenwasserstoffe ist, so ist mit der künstlichen Darstellung desselben der synthetische Aufbau der

ganzen homologen Reihe aus dem Anfangsgliede derselben, dem Benzol, als gelungen zu betrachten.

Das *Aethyl-Xylol* $C_{10}H_{14}(C_8H_9 \cdot C_2H_5)$ oder $C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$ siedet constant bei 183—184° und hat bei 20° das spec. Gew. 0,8783. Es liefert bei längerem Erwärmen mit einem Gemisch von conc. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure eine in Alkohol ziemlich leicht lösliche und daraus in büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirende Trinitroverbindung, deren Schmelzpunkt bei 119° liegt. Mit Brom vereinigt es sich zu schweren, öligen Verbindungen; erst als auf 1 Mol. Kohlenwasserstoff 4 Molec. (8 Atome) Brom angewandt wurden, bildete sich eine kleine Menge einer festen krystallisirenden Verbindung, die aber von dem sie einhüllenden Oel nicht vollständig zu trennen war. Das Barytsalz der Aethyl-Xylolschwefelsäure ist in Wasser sehr leicht löslich und deshalb schwer in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure liefert das Aethyl-Xylol eine der Terephtalsäure sehr ähnliche Säure, die in Wasser fast völlig unlöslich ist und beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, sublimirt, sich von der Terephtalsäure aber durch ihre verhältnissmässig leichte Löslichkeit in Alkohol unterscheidet. Gleichzeitig mit dieser Säure bildet sich auffälliger Weise eine nicht unbeträchtliche Quantität von Essigsäure.

Ueber die Einwirkung des Phosphorsuperchlorid's auf organische Säuren.

Von *Dr. H. Wichelhaus.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 248).

Wird *Schleimsäure* mit 6 Aeq. PCl_5 gemengt, zuerst gelinde und nach Beendigung der Salzsäure-Entwicklung stärker zum theilweisen Abdestilliren des gebildeten Phosphoroxychlorid's erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus trocknem Schwefelkohlenstoff von beträchtlicher Grösse mit octaëdrischen Endflächen erhalten werden. Ihre Zusammensetzung ist die des *Chlorid's* der *Chlormuconsäure* $C_6H_2Cl_2O_2,Cl_2$. Beim Behandeln mit Wasser liefern sie Chlormuconsäure, durch Auflösen in Alkohol den in weissen Säulen krystallisirenden Aether $\left.\begin{matrix}C_6H_2Cl_2O_2\\(C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2$, der auch durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure erhalten wird. Der Verf. kann deshalb Bode's Angabe (Ann. d. Ch. u. Ph. 132, 98), wonach dieser Aether flüssig ist, nicht bestätigen.

Die *Zuckersäure* (sowohl in freiem Zustande, wie auch in ihren Salzen) wird bei gleicher Behandlung mit PCl_5 zerstört, ohne characterisirte Chloride zu bilden.

Die *Glycerinsäure* zersetzt sich mit dem Phosphorchlorid anfangs unter heftiger Reaction, doch muss, wenn man 3 Aeq. PCl_5 auf 1 Aeq. Glycerinsäure anwendet und, um das Mischen der Säure mit dem Chlorphosphor zu erleichtern, Phosphoroxychlorid hinzufügt, die Zersetzung schliesslich durch Erwärmen zu Ende geführt werden. Das, nach dem Abdestilliren des meisten Oxychlorid's, erhaltene Chlorid gab mit Alkohol den bei 150—151° siedenden Chlorpropionsäure-Aether, aus welchem mit Barytwasser chlorpropionsaurer Baryt in warzenförmigen Aggregaten erhalten wurde. Es war demnach offenbar das Chlorid der Monochlorpropionsäure entstanden. Der Theorie nach hätte das Chlorid der Dichlorpropionsäure $C_3H_3Cl_2O,Cl$ entstehen müssen, welches vielleicht durch eine Rückwärtssubstitution von Chlor durch Wasserstoff in das Chlorid der Monochlorpropionsäure überging, doch entbehrt eine derartige Reaction bis jetzt aller Analogie.

Der Verf. lässt es unentschieden, ob die so erhaltene Chlorpropionsäure identisch oder isomer mit der aus Milchsäure dargestellten ist. Die aus dem Barytsalz abgeschiedene Säure war krystallisirbar, schmolz bei 65° und zeichnete sich durch grosse Flüchtigkeit aus. Ihre Lösung gab beim Digeriren mit Silberoxyd ein in Nadeln krystallisirtes Silbersalz $C_3H_3AgO_4$. Es musste demnach zugleich eine Reduction des Silberoxyds stattgefunden haben und in der That liess sich, als der Versuch mit Quecksilberoxyd wiederholt wurde, durch die Entstehung von Calomel die stattfindende Reduction mit Sicherheit nachweisen. Die freie Säure, die sich von der Glycerinsäure nur durch den Mindergehalt von 2 H unterscheidet, ist flüssig.

Ueber einige Derivate des Benzoïn's.

Von *Dr. Julius Erdmann.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 181).

Frisch destillirtes, *blausäurehaltiges* Bittermandelöl gab mit weingeistigem Kali vermischt kein Benzoïn, sondern benzoësaures Kali und Benzylalkohol, durch mehrstündiges Erhitzen mit Barytwasser im Wasserbade aber wurde Benzoïn, vermischt mit unzersetztem Bittermandelöl erhalten. Der Verf. giebt deshalb der Methode mit Barytwasser den Vorzug. Das aus Alkohol umkrystallisirte Benzoïn wurde mit dem doppelten Volumen weingeistigen Ammoniak's in zugeschmolzenen Röhren 4—6 Stunden im Wasserbade erhitzt. Aus der goldgelb gefärbten Flüssigkeit schieden sich seideglänzende Nadeln ab, die nach dem Auskochen mit Alkohol rein und iden-

tisch mit Laurent's *Benzoïnam* waren. Der Verf. fand Laurent's Formel $C_{28}H_{24}N_2O$ bestätigt. Es ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, schmilzt beim Erhitzen, färbt sich gelb, entwickelt über 120° Bittermandelöl und lässt Amarin zurück, welches fast gleichzeitig mit der Entbindung des Bittermandelöls ein wohlriechendes Oel entwickelt und nach und nach in Lophin übergeht. Conc. Schwefelsäure löst es ohne Färbung und auf Zusatz von Wasser scheiden sich weisse Flocken ab, in salzsäurehaltigem Weingeist löst es sich ebenfalls und wird daraus durch Ammoniak wieder ausgefällt. Die letztere Lösung giebt mit Platinchlorid und Wasser ein weissgelbes Platindoppelsalz. In wässriger conc. Salzsäure löst sich nur eine Spur, die Hauptmenge bleibt als roth gefärbter Körper zurück. Heisse Salpetersäure zersetzt es.

Die oben erwähnte Zersetzung des Benzoïnam's in Amarin und Bittermandelöl:

$$C_{28}H_{24}N_2O = C_{21}H_{18}N_2 + C_7H_6O$$

veranlasst den Verf., dasselbe als $\left.\begin{matrix} C_{21}H_{18} \\ C_7H_5O \\ H \end{matrix}\right\} N_2$ zu betrachten u. *Benzaldehydamarin* zu nennen.

Beim Verdunsten der ammoniakalischen Mutterlauge von dieser Verbindung schied sich eine gelbe Krystallmasse ab, welche ein Gemenge verschiedener Körper war und nach wiederholtem Auskochen mit Alkohol ein gelblich weisses, aus mikroskopischen Krystallen bestehendes, auch in Aether und Wasser unlösliches Pulver $C_{14}H_{11}N$ hinterliess. Dieser Körper, dessen Bildung sich durch die Gleichung:

$$C_{14}H_{12}O_2 + NH_3 = C_{14}H_{11}N + 2H_2O$$

ausdrücken lässt, kann als *Benzoïnimid* $\left.\begin{matrix} C_7H_5 \\ C_7H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N$ betrachtet werden.

Er steht in naher Beziehung zu Robson's *Dibenzoylimid* $C_{14}H_{13}NO$ (Ann. d. Ch. u. Ph. 81, 122) von dem er sich nur durch ein Molecül H_2O unterscheidet. Das Benzoïnimid wird von conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe gelöst und daraus durch Wasser in weissen Flocken gefällt. In salzsäurehaltigem Weingeist ist es unlöslich. Salpetersäure lässt es selbst in der Siedhitze unverändert. Beim Erhitzen schmilzt es und verflüchtigt sich unter Abscheidung von etwas Kohle.

Die durch Auskochen des Benzoïnimid's gewonnene alkoholische Lösung enthielt ausser einer harzigen Substanz und einer kleinen Menge einer nicht näher untersuchten körnig krystallinischen Verbindung hauptsächlich Lophin.

Ueber die Isomerie der Ketone [1]).

Von Stud. *A. Popoff.*

Man betrachtet jetzt die Ketone als Verbindungen von zwei Alcoholradicalen ($C_n H_{2n+1}$) mit der zweiatomigen Gruppe $C''O$. Alle Kohlenstoffatome sind hier also unmittelbar mit einander verbunden. Solch eine Betrachtungsweise lässt die Bildung dieser Körper als eine wirkliche Synthese auffassen und erklärt warum dieselben, bei den meisten Verwandlungen die nämliche Quantität der Kohlenstoffatome enthaltende Derivate liefern. Sie erlaubt zugleich, für die complicirteren Ketone, zahlreiche Fälle von Isomerie vorauszusetzen, so ist es z. B. leicht zu begreifen, dass es 3 isomere Ketone $C_5H_{10}O$ geben muss:

1.	2.	3.
Diaethylaceton.	Methyl-propyl-aceton.	Methyl-pseudopropyl-aceton.
$\left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ CO \\ C_2H_5 \end{array}\right.$	$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CH_2(C_2H_5) \end{array}\right.$	$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ CH(CH_3)_2 \end{array}\right.$

Zu diesem Schlusse wird man direct durch das Princip der chemischen Structur geführt und es ist wohl schwer seine Richtigkeit zu bezweifeln, ausserdem nimmt aber Kolbe an, dass auch solche Ketone, die *identische* Alkoholradicale enthalten, isomer sein können. Nach Kolbe müssen der Methyl-propyl-keton und der Propyl-methyl-keton, welche beide das normale Propylradical enthalten, verschieden sein und namentlich verschiedene Oxdyations-producte liefern (Ann. d. Ch. u. Ph. 132, S. 102).

Lässt man die chemische Structur der Säureradicale $(C_nH_{2n-1}O)'$ unberücksichtigt und betrachtet man die Ketone, wie es schon Gerhardt gethan, als Verbindungen dieser Radicale mit den Alkoholradicalen ($C_n H_{2n+1}$), so findet man in der That eine scheinbare Verschiedenheit zwischen den Methyl-propyl-aceton und Propyl-methyl-aceton, sie stellen dann den Acetyl-propyl und den Butyryl-methyl vor

$$\left.\begin{array}{l} C_2H_3O \\ C_3\ H_7 \end{array}\right\} \quad \text{und} \quad \left.\begin{array}{l} C_4H_7O \\ CH_3 \end{array}\right\}$$

Bedenkt man aber, dass die Säureradicale selbst nichts anderes als Verbindungen der Alkoholradicale $C_n H_{2n+1}$ mit der Gruppe CO sind, so werden die zwei genannten Ketone

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \\ C_3H_7 \end{array}\right. \quad \text{und} \quad \left\{\begin{array}{l} C_3H_7 \\ CO \\ CH_3 \end{array}\right.$$

1) C = 12; O = 16.

und ihre Verschiedenheit kann nur durch die Annahme der Verschiedenheit der zwei extraradicalen Affinitätseinheiten des Kohlenstoffatoms erklärt werden. Diese Annahme macht Kolbe in der That, während Butlerow glaubt, dass bei dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse die entgegengesetzte Annahme viel wahrscheinlicher ist. Es ist nicht schwer einzusehen, dass was die Ketone anbetrifft, die so gestellte Frage experimentell beantwortet werden konnte und diese Experimente habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Butlerow angestellt. Ich habe namentlich zwei Portionen von Methyl-amyl-aceton auf die verschiedene und entgegengesetzte Weise synthetisch dargestellt: 1) ein Mal durch die Einwirkung von Zink-methyl (2 Mol.) auf Caproyl-chlorür (1 Mol.), 2) das andere Mal durch die Einwirkung von Zinkamyl (2 Mol.) auf Acetyl-chlorür (1 Mol.).

Als Ausgangspunkt für die Bereitung des Caproyl-chlorür's einerseits und des Zinkamyl's anderseits (nach der Methode von Frankland und Duppa) wurde eine und dieselbe Portion von rectificirtem Amylalkohol genommen. Die synthetisch aus dem Amylcyanür dargestellte bei 198° siedende Capronsäure in Natriumsalz verwandelt und dieses letztere mit Phosphoroxychlorid zusammengebracht. Die Angaben von Béchamp (Comptes rend. 58, 135) über die Eigenschaften des Caproylchlorürs kann ich nur bestätigen. Die Reactionen zwischen Zinkmethyl und Caproylchlorür einerseits, — Zinkamyl und Acetylchlorür anderseits waren sehr heftig, und in beiden Fällen bildete sich eine kleine Quantität einer gewissen rothen Verbindung, die den erhaltenen Mischungen eine carminrothe Farbe ertheilte. Nachdem die Mischungen, gleich nach ihrer Darstellung, mit Wasser und (zur Auflösung von Zinkoxydhydrat) mit Salzsäure behandelt worden waren, erhielt ich durch Abdestilliren, 2 Portionen eines farblosen, ölförmigen Liquidum's. Der Geruch dieser beiden auf verschiedene Weise dargestellten Portionen war vollkommen gleich; mit einer concentrirten Auflösung von schwefligsaurem Natrium geschüttelt, lieferten sie beide nach einiger Zeit Massen von kleinen weissen schuppigen glänzenden Krystallen, die ausgepresst und mit kohlensaurem Kalium zerlegt wurden. Nach dieser Reinigung blieb der Geruch beider Ketone derselbe, über geschmolzener Potasche getrocknet und der Destillation unterworfen gingen sie beide grösstentheils bei 144° (corrigirt) unter 760 m. in Druck über. Für den aus Zinkmethyl und Caproylchlorür dargestellten Keton fand man die Dichtigkeit 0,829 und für den Anderen die Dichtigkeit 0,828. Das Gewicht eines bestimmten Volum's bei 0° dividirt in das Gewicht desselben Volum's bei 100° führte für das eine wie für das andere Keton zur Zahl 1,116.

Die Analyse bestätigte die Gleichheit ihrer procentischen Zusammensetzung:

Keton aus Zinkmethyl und Caproylchlorür	Keton aus Zinkamyl und Acetylchlorür	Theorie für $C_7H_{14}O$
C = 73,48	73,61	73,68
H = 12,56	12,58	12,28

Beide Ketone werden weiter mittelst einer Mischung von 3 Th. zweifach-chromsauren Kalium, 1 Th. concentrirter Schwefelsäure und 4 Th. Wasser auf die Weise oxydirt, dass man dieselben mit dieser Mischung in einem mit einem abwärtsstehenden Liebigschen Kühler versehenen Kolben etwa eine Stunde lang kochen liess, und dann abdestillirte. Die Reaction verlief in beiden Fällen auf eine gleiche Art. Während des Kochens entwickelte sich etwas Kohlensäure. Die Destillate stellten eine farblose stark saure, deutlich nach Valeriansäure riechende Flüssigkeiten dar und enthielten nur Spuren von unzersetztem Ketone. Die sauren Flüssigkeiten wurden mit Soda genau gesättigt, durch Abdampfen concentrirt und mit salpetersaurem Silber portionsweise (jede in 3 Portionen) niedergeschlagen. Die erhaltenen Salze schwärzten sich nicht beim Kochen mit Wasser, sie enthielten also kein ameisensaures Silber und gaben bei der Analyse folgende Resultate:

A) Keton aus Zinkmethyl und Caproylchlorür.

	1te Fraction	2te Fract.	3te Fract.
C =	26,97	19,14	16,63
H =	4,10	2,70	2,40
Ag =	52,00	57,22	61,02

B) Keton aus Zinkamyl und Chloracetyl.

	1te Fraction	2te Fract.	3te Fract.
C =	26,55	24,54	15,76
H =	4,15	3,10	2,22
Ag =	52,48	54,28	62,66

Berechnet für:

	$C_5H_9AgO_2$	$C_4H_7AgO_2$	$C_3H_5AgO_2$	$C_2H_3AgO_2$
C =	28,70	24,62	19,89	14,37
H =	4,30	3,59	2,76	1,80
Ag =	51,67	55,38	59,66	64,67

Die Zusammensetzung der ersten und der letzten Portionen der Silbersalze fällt also für die beiden Ketone sehr nahe zusammen. Die Zusammensetzung der mittleren Portionen entspricht zwar bei dem ersten Keton dem propionsauren, bei dem Zweiten dem buttersauren Silber, da aber diese Portionen natürlicherweise Gemische sein mussten, so kann auf ihre Zusammensetzung nur sehr wenig Gewicht gelegt werden.

Um die Natur der bei der Oxydation sich bildenden Säuren genauer zu bestimmen, habe ich eine neue Portion des aus Zinkmethyl und Caproylchlorür bereiteten Keton's oxydirt und das Silbersalz in mehreren Fractionen niedergeschlagen. Die erste dieser

Fractionen gab bei der Analyse der Zusammensetzung von valeriansaurem Silber ziemlich gut entsprechende Zahlen, und die letzte Fraction zeigte den Silbergehalt, welcher dem von essigsaurem Silber entsprach, namentlich:

	1te Fraction	2te Fraction
C =	27,33	„
H =	4,38	„
Ag =	51,85	64,76

Demnach erscheint es sehr wahrscheinlich, dass bei der Oxydation von Amyl-methylaceton nur Valeriansäure und Essigsäure entstehen, — dass die zwei auf verschiedene Weise dargestellten Ketone identisch sind und dass jedenfalls die von Kolbe vorausgesetzte Verschiedenheit ihrer Oxydationsproducte nicht stattfindet.

Kasan, den 16/30 Juny 1865.

Ueber eine neue Bildungsweise der Salicylsäure.

Von Dr. *E. Drechsel.*

Schon vor mehreren Jahren zeigten Kolbe und Lautemann, dass man die Salicylsäure synthetisch darstellen könne sowohl durch Einwirkung von Kohlensäure auf Phenylsäure bei Gegenwart von Kalium oder Natrium als auch durch Erhitzen von fertig gebildetem Phenyloxydnatron in einem Strome trockner Kohlensäure. Dieselbe Säure bildet sich nun auch beim Erhitzen von Phenylsäure mit doppeltkohlensaurem Kali und wenig Wasser im zugeschmolzenen Rohre auf 160° C., jedoch nur langsam und in geringer Menge. Nach mehrtägigem Erhitzen wurden die Röhren geöffnet, der Inhalt herausgespült und ohne erst die unangegriffene Phenylsäure zu entfernen mit etwas überschüssiger Salzsäure zersetzt, wobei man einen Niederschlag von Salicylsäure erhält. Man sucht nunmehr die Phenylsäure von der wässrigen Flüssigkeit zu trennen, und schüttelt dieselbe mit einer conc. Lösung von kohlensaurem Ammoniak tüchtig durch, ebenso versetzt man die salzsaure Lösung mit kohlensaurem Ammoniak bis zur alkalischen Reaction, vereinigt beide ammoniakalische Lösungen, und filtrirt dieselben durch ein nasses Filter, auf welchem die meiste Phenylsäure zurückbleibt. Man dampft hierauf ein, bis die Flüssigkeit anfängt sauer zu reagiren, versetzt mit überschüssiger Salzsäure und lässt erkalten. Nach mehrstündigem Stehen filtrirt man die ausgeschiedene Salicylsäure ab, wäscht ein paar Mal mit kaltem Wasser, presst ab, und krystallisirt dieselbe aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle um.

Die so erhaltene Salicylsäure krystallisirt in langen feinen Na-

deln, die bei 155—156° C. schmelzen und in höherer Temperatur in äuserst feinen und zarten Nadeln sublimiren; ihre wässrige Lösung gab mit Eisenchlorid die bekannte intensiv violette Färbung, welche auf Zusatz von stärkeren Säuren wieder verschwand. Die Analyse ergab C = 60, 9%; H = 4, 6; berechn. C = 60, 9 H = 4, 4.

Die Bildung der Salicylsäure geschieht nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{doppelt kohlens. Kali.}}{KH€Θ_3} + \underset{\text{Phenylsäure.}}{€_6H_6Θ} = \underset{\text{salicylsaures Kali.}}{K€_7H_5Θ_3} + H_2Θ.$$

Ueber die Einwirkung von Kohlensäure auf Glycol bei Gegenwart von Kalium oder Natrium.

Von Demselben.

Das Aethylenglycol steht zur Weinsäure empirisch in ähnlicher Beziehung wie die Phenylsäure zur Salicylsäure:

$$\underset{\text{Salicylsäure.}}{€_7H_6Θ_3} - €Θ_2 = \underset{\text{Phenylsäure.}}{€_6H_6Θ} \text{ und } \underset{\text{Weinsäure.}}{€_4H_6Θ_6} - €_2Θ_4 = \underset{\text{Glycol.}}{€_2H_6Θ_2}.$$

und es lag daher der Gedanke nahe, die Synthese der Weinsäure auf demselben Wege zu versuchen, den Kolbe zur Darstellung der Salicylsäure aus Phenylsäure angewandt hat. Die Versuche indess, die ich hierüber angestellt habe, ergaben leider nur ein negatives Resultat, trotzdem dass die Umstände, unter denen die Reaction vor sich ging, mannigfach modificirt wurden. Es wurde in ein kleines Kölbchen eine Schichte Glycol gegeben und ein Strom trockner Kohlensäure durchgeleitet, während kleine Stückchen Natrium zugesetzt wurden, ohne von aussen abzukühlen. Das Glycol erhitzt sich sehr stark, und es treten weisse Dämpfe in bedeutender Menge auf; wird die Reaction zu heftig, so geräth das Natrium ins Glühen und die Masse schwärzt sich. Tritt jedoch der letztere Fall nicht ein, so resultirt eine feste weisse oder gelbliche Masse, die sich leicht in Wasser löst, alkalisch reagirt und mit Säuren stark aufbraust; Weinsäure konnte nicht darin nachgewiesen werden. Dasselbe negative Resultat wurde erhalten, als man das Glycol während der Reaction durch kaltes Wasser abkühlte. Kalium kann man nicht ohne besondre Vorsichtsmassregeln auf Glycol einwirken lassen, indem sich dasselbe sofort auf letzterem entzündet, und die Masse verkohlt. Es wurde daher das Glycol mit einer starken Schicht wasser- und alkohol-freien Aethers übergossen, Kohlensäure durchgeleitet und nun Kalium zugegeben. Man erhält so ebenfalls

eine weisse feste Masse, die jedoch noch stark mit Glycol getränkt ist; durch Abpressen mit Fliesspapier möglichst davon befreit und sodann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wird dieselbe ziemlich hart und zerreiblich, und zerfliesst äusserst rasch an der Luft. Dieses Salz ist in absolutem Alkohol unlöslich, ertheilt demselben auch keine alkalische Reaction; enthält derselbe jedoch auch nur eine Spur Wasser, so quillt es nach einiger Zeit auf und wird gallertartig. In Wasser ist es äusserst leicht löslich, die Lösung reagirt stark alkalisch und braust mit Säuren auf. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt das Salz, verkohlt unter Entwicklung eines eigenthümlichen Geruchs und hinterlässt einen Rückstand von kohlensaurem Kali. Leider ist es mir nicht gelungen, das Salz in einem für die Analyse geeigneten Zustande zu erhalten; zwei Bestimmungen zeigen, dass der Kaligehalt bei Präparaten von verschiedener Darstellung bedeutenden Schwankungen ausgesetzt ist: (gef. 27,55% KO und 33,46% KO.). Die Analysen wurden in der Weise ausgeführt, dass die Substanz einfach im bedeckten Platintiegel bei ganz gelinder Hitze verkohlt wurde, worauf man noch bei Luftzutritt gelinde glühte, bis die Kohle fast vollständig verbrannt war. Der erhaltene Rückstand von kohlensaurem Kali wurde hierauf in Wasser gelöst, filtrirt, mit Salzsäure neutralisirt, im Wasserbade zur Trockne verdampft und geglüht.

Aus dem oben mitgetheilten Verhalten des erhaltenen Salzes geht hervor, dass es das Analogon des ätherkohlensauren Kali's ist, für welche Ansicht ausser der Bildungsweise auch das Verhalten gegen Wasser spricht. Da das Glycol aber ein sog. zweisäuriger oder zweiatomiger Alkohol ist, so ist klar, dass es zwei Salze: $(C_2H_4 . {}''HK)O_2 . C_2O_4$ und $(C_2H_4{}'' . K_2)O_2 . C_2O_4$ geben muss, entsprechend dem ätherkohlensauren Kali: $(C_2H_5 . K)O . CO_2$. Die Formel des ersten, sauren Salzes erfordert 25,00% Kali, die des letzteren, neutralen Salzes dagegen 43,52% Kali. Hieraus geht hervor, dass das analysirte Salz in beiden Fällen ein Gemenge von neutralem und saurem Salze war. —

Bei dieser Gelegenheit kann ich nicht umhin, auf eine Abhandlung hinzuweisen, die Catton in den Chem. News veröffentlicht hat, und von welcher sich im Chem. Centralblatt, 1864, Nro. 24, 369 ein Auszug findet *). Catton giebt nämlich an, dass es ihm gelungen sei, auf dieselbe Art und Weise, wie Kolbe und Lautemann die Salicylsäure aus Phenylsäure dargestellt haben, aus Alkohol Milchsäure und aus Essigsäure Malonsäure zu erhalten, und gestützt auf die Resultate dieser Versuche entwickelt er eine Methode zur synthetischen Darstellung fast aller Reihen

*) Ich bemerke ausdrücklich, dass ich *nur* diesen Auszug gelesen habe, da mir das Original nicht zu Gebote stand.

organischer Säuren. Bezüglich der Darstellung der Milchsäure sagt er, er habe in 90 procentigen Alkohol Kohlensäure geleitet, während sich Natrium darin löste, wobei ein Niederschlag von ätherkohlensaurem Natron entstanden sei. Hierauf habe er abfiltrirt, und die etwas schleimige, *neutral* reagirende Flüssigkeit bei *gelinder* Hitze eingedampft, wobei schliesslich ein gelblicher, beim Erkalten zu einer amorphen bitterschmeckenden Masse von Milchsäure*anhydrid* erstarrender Syrup zurückgeblieben sei; er schliesst hieraus, dass sich die Milchsäure neben dem ätherkohlensauren Natron im *freien Zustande* gebildet habe. Bei diesen Angaben war mir Mehreres unwahrscheinlich; so wie z. B. die Milchsäure bei diesem Process sich im freien Zustande bilden kann, und dann wie eine weingeistige Lösung von Milchsäure neutral reagieren soll. Ich habe daher sowohl die Synthese der Milchsäure, als auch die der Malonsäure auf dem von Catton angegebenen Wege versucht (trotz dem, dass schon Kolbe und Lautemann in ihrer Abhandlung: über Constitution und Basicität der Salicylsäure, Ann. d. Chem. u. Pharm. 115 angeben aus Alkohol, Natrium und Kohlensäure keine Milchsäure erhalten zu haben), allein beide Male negative Resultate erhalten; bei Darstellung der Milchsäure bekam ich allerdings einen Niederschlag, aber nur von reinem kohlensauren Natron, und die hiervon abfiltrirte, neutral reagirende Flüssigkeit hinterliess beim Abdampfen auf dem Wasserbade allerdings einen geringen festen Rückstand, der jedoch alkalisch reagirte, und mit Säuren brauste, also jedenfalls kein Milchsäureanhydrid, sondern nur kohlensaures Natron war. Ich kann daher die Angaben Catton's nicht bestätigen, sondern muss dieselben als irrig bezeichnen.

Notiz über Aethyldioxysulfocarbonat.

Von Demselben.

Bei der Behandlung einer Lösung von xanthogensaurem Kali mit Jod erhielt Desains einen Körper, der später von Debus genauer untersucht wurde, und von diesem den Namen Aethyldioxysulfocarbonat erhielt. Betrachtet man die Xanthogensäure als sog. Wasserstoffsäure, wie dies ja schon früher von Zeise geschehen, so lässt sich der fragliche Körper empirisch als das chlorähnliche Radikal dieser Säure betrachten, welches durch das stärkere Chlor oder Jod in Freiheit gesetzt wird:

$$2(K\,.\,C_2H_5\,.\,O\,.\,CS_2) + Cl_2 = 2KCl + (C_2H_5\,.\,O\,.\,CS_2)_2,$$

xanthogensaures Kali. Aethyldioxysulfocarbonat.

analog $2KI + Cl_2 = 2KCl + I_2$.[1])

---

1) Vergleiche diese Ansicht bei: Kekulé Lehrbuch 1, 720 und 723 und Ann. Chem. Pharm. 123. 274. H.

Ist die eben ausgesprochene Ansicht richtig, so muss sich der genannte Körper direct mit Kalium oder Natrium zu den entsprechenden xanthogensauren Salzen verbinden, was auch in der That geschieht. Löst man nämlich Aethyldioxysulfocarbonat in absolutem Aether, und fügt ein Stückchen Kalium oder Natrium zu, so bedeckt sich das Metall mit einer gelben Schicht, die die weitere Einwirkung hemmt; setzt man nun einige Tropfen absoluten Alkohol zu, so löst sich diese Schicht ab, es tritt sofort eine stürmische Reaction ein, wobei das Metall verschwindet und eine gelbe flockige Substanz scheidet sich in solcher Menge ab, dass die Flüssigkeit fast zu einem Brei gesteht; dabei findet eine starke Wärmeentwicklung statt, sodass man das Gefäss durch kaltes Wasser abkühlen muss. Man filtrirt die gelbe Substanz ab, wäscht einige Male mit Aether, presst ab, und löst in starkem Alkohol; die filtrirte alkoholische Lösung verdampft man im Vacuum zur Krystallisation. Man erhält so gelb bis braungefärbte nadelförmige Krystalle, die ganz das Aussehen und die Eigenschaften des xanthogensauren Kalis besitzen, leider aber von einer geringen Menge eines braunen Körpers sich bis jetzt noch nicht trennen liessen. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, und werden durch letzteren aus der alkoholischen Lösung gefällt; ihre wässrige Lösung reagirt neutral, und giebt mit Quecksilberoxyd- und Bleisalzen weisse Niederschläge, von denen der Bleiniederschlag in heissem verdünntem Alkohol löslich ist, beim Erkalten aus dieser Lösung krystallisirt, und beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol schwarz wird. Mit Silbersalzen entsteht ein gelber, schnell schwarz werdender Niederschlag; mit Kupferoxydsalzen erhält man die characteristische braune, sofort gelb werdende Fällung. Die eben besprochene Bildung des xanthogensauren Kalis geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$(C_2H_5.O.CS_2)_2 + K_2 = 2(C_2H_5.O.CS_2)K, \text{ analog: } (CN)_2 + K_2 = 2K.CN.$$

Die Flüssigkeit reagirte sowohl während als nach der Reaction neutral; ein weiterer Beweis für die Abwesenheit von Schwefelkalium liegt darin, dass mit Bleisalzen ein weisser Niederschlag erhalten wurde; die erwähnte geringe, die braune Farbe des Kalisalzes veranlassende Verunreinigung rührt wahrscheinlich von einer secundären, durch die sich entwickelnde Wärme hervorgebrachten Zersetzung her, wofür auch die während der Operation beobachtete geringe Gasentwicklung spricht. Noch ist zu erwähnen, dass aus 3 grm. Aethyldioxysulfocarbonat und 1 grm. Kalium (nahe 1 aeq.: 1 aeq.) etwas über 3 grm. krystallisirtes, noch etwas gefärbtes xanthogensaures Kali erhalten wurden.

Mit der Annahme endlich, dass das Aethyldioxysulfocarbonat als Analogon des Chlors zu betrachten sei, lässt sich auch das

Verhalten desselben zu $KH\Theta$, KHS und H_3N in Einklang bringen, wenn man nur gewisse Reactionsproducte als secundären Ursprungs betrachtet.

$$(C_2H_5.\Theta.CS_2)_2 + 2KHS = 2(K.(C_2H_5.\Theta CS_2)) + H_2S_2; H_2S_2 = H_2S + S.$$

$$2(C_2H_5.\Theta.CS_2)_2 + 4KH\Theta = 4(K.(C_2H_5.\Theta.CS_2)) + 2H_2\Theta_2;$$

$$K.(C_2H_5.\Theta.CS_2) + 2H_2\Theta_2 = (K.C_2H_5)\Theta.C\Theta_2 + 2H_2\Theta + S_2.$$

$$(C_2H_5.\Theta.CS_2)_2 + 2H_3N = (H_4N)(C_2H_5.\Theta.CS_2) + \left.\begin{matrix}(C_2H_5.\Theta.CS_2)\\ H_2\end{matrix}\right\}N;$$

Amid des Aethyldioxysulfocarbonats, entspr. dem Cyanamid.

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5.\Theta.CS_2)\\ H_2\end{matrix}\right\}N = C_2H_5.\Theta.CS.H_2N + S$$

sulfocarbaminsaures Aethyloxyd.

Vorstehende Arbeiten wurden im Laboratorium des Herrn Privatdocenten Dr. Volhard, Adjuncten am pflanzenphysiologischen Institute in München, ausgeführt, und sage ich demselben für seinen freundlichen Beistand hierdurch meinen herzlichsten Dank.

Ueber die Constitution der Salicylverbindungen.

Von *K. Kraut* [1]).

Die vielfach erörterte Frage, ob die Salicylsäure eine einbasische oder eine zweibasische Säure sei, darf wohl als entschieden angesehen werden. Wir wissen gegenwärtig, dass die Säure 2 einander ungleichwérthige Wasserstoffatome ausserhalb des Radicals enthält und demnach der Glycolsäure, Milchsäure u. s. w. ähnlich constituirt ist. Ich schlage demnach vor, sie eine *ein- und einbasische Säure* zu nennen und drücke ihre Zusammensetzung nach dem Vorgange von H. L. Buff aus durch die Formel:

$$\left.\begin{matrix}H\\ C^6H^4\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}\right\}O,$$

welche besagt, dass die Salicylsäure zur Hälfte Alkohol, zur andern Hälfte Säure ist. Es erscheint nunmehr von Interesse auf die Constitution ihrer Derivate näher einzugehen, namentlich zu untersuchen, in welchen Fällen der alkoholartige, in welchen anderen Fällen der säuerartige Wasserstoff durch andere Körper vertreten ist.

1. *Gaultheriaoel.* Ich betrachte mit Kolbe und Lautemann diesen Körper auf Grund seiner Bildungsweisen und Eigenschaften

1) C = 12; O = 16.

als den wahren Methylaether (Ester) der Salicylsäure, gegen die genannten Chemiker das gaultheriasaure Kali als

$$\left.\begin{matrix}K\\C^6H^4\end{matrix}\right\}O$$
$$\left.\begin{matrix}CO\\CH^3\end{matrix}\right\}O,$$

also als Verbindung von Kaliumalkoholat mit Aether. Kolbe und Lautemann nehmen dagegen an, dass bei der Bildung der gaultheriasauren Salze eine Umlagerung im Molekul vor sich geht, bei welcher aus $\left.\begin{matrix}H\\C^6H^4\end{matrix}\right\}O$ und $\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$ Wasser und $\left.\begin{matrix}CH^3\\C^6H^4\end{matrix}\right\}O$ entstehe;

$$\left.\begin{matrix}CO\\CH^3\end{matrix}\right\}O \qquad\qquad \left.\begin{matrix}CO\\K\end{matrix}\right\}O$$

bei der Zerlegung der gaultheriasauren Salze mit Säuren werde dann durch eine zweite Umlagerung wieder das ursprüngliche Gaultheriaoel erzeugt. Wir kennen aber weder ein Beispiel, dass sich ein zusammengesetzter Aether (Ester) mit einem Alkohol in einen „gemischten" Aether und eine Säure umsetzte, noch erscheint es wahrscheinlich, dass ein bereits gebildeter gemischter Aether, wie er doch in der einen Hälfte des gaultheriasauren Kali's nach Kolbe und Lautemann anzunehmen wäre, sich mit einer Säure bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol und Ester umsetzen sollte.

1. *Benzoesaures Methylsalicyl*, aus Gaultheriaoel und Chlorbenzoyl entstehend, musste von seinem Entdecker Gerhardt in Verfolg der von ihm für das Gaultheriaoel aufgestellten Ansicht als Anhydrid, dem Benzoylsalicylsäureanhydrid entsprechend, angesehen werden; also als

$$\left.\begin{matrix}CH^3\\C^6H^4\end{matrix}\right\}O$$
$$\left.\begin{matrix}CO\\C^7H^5O\end{matrix}\right\}O.$$

Da aber diese Verbindung ganz andere Eigenschaften besitzt wie die Doppelanhydride der Säuren, nämlich leicht und gut krystallisirt, und wie ich vor bereits 12 Jahren nachgewiesen habe, bei einer über dem Siedepunkte des Quecksilbers liegenden Temperatur völlig unzersetzt siedet und destillirt, so ist ihre Zusammensetzung ohne Zweifel eine andere, nämlich:

$$\left.\begin{matrix}C^7H^5O\\C^6H^4\end{matrix}\right\}O$$
$$\left.\begin{matrix}CO\\CH^3\end{matrix}\right\}O.$$

Demnach gelingt es nicht das Methyl vor dem Benzoyl auszuscheiden; erhitzt man benzoesaures Methylsalicyl mit Weingeist und

einem Aequivalent Barythydrat im zugeschmolzenen Rohre, so werden Benzoeaether und salicylsaurer Baryt, aber kein benzosalicylsaurer Baryt gebildet. — Ammoniak zersetzt die Verbindung bei Gegenwart von Weingeist schon bei gewöhnlicher Temperatur, dabei „Salicylaminsäure“ und Benzamid erzeugend. Beides erklärt sich nach meiner Formel durch die fast vollständige Gleichartigkeit der beiden Theile, aus welchen sie combinirt ist.

3. *Salicylaminsäure.* Die aus Gaultheriaoel durch Ammoniak erzeugte Verbindung kann in Folge ihrer Bildungsweise nur das neutrale Amid

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\\H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right.$$

sein, was auch durch ihr Verhalten gegen Salzsäure bestätigt wird. Erhitzt man sogen. Salicylaminsäure mit conc. wässriger Salzsäure auf 200° im zugeschmolzenen Rohre, so spaltet sie sich in Ammoniak und Salicylsäure; Benzaminsäure, welche ich als Beispiel einer wahren Aminsäure ebenso behandelte, spaltet sich nicht, sondern vereinigt sich mit der Salzsäure. Unter denselben Umständen zerfällt Anthranilsäure in Kohlensäure und Anilin; die Verschiedenheit beider Säuren, der Anthranilsäure und Benzaminsäure ist also nicht allein darin zu suchen, dass sie verschiedene Radicale (C^6H^4) enthalten, auch die Lagerung der Atomcomplexe scheint verschieden. Hier mag noch bemerkt werden, dass die Anthranilsäure mit Chlorbenzoyl eine Benzoylanthranilsäure liefert.

4. *Benzoylsalicylaminsäure.* Dieser Körper, welchen Limpricht aus Chlorbenzoyl und „Salicylaminsäure“ erhielt, löst sich wie bekannt unverändert in Ammoniak und wird durch Säuren wieder gefällt. Demnach bildet er sich nicht aus Benzoyl-Methylsalicyl mit Ammoniak, was wohl als ein Beweis gegen Limpricht's Ansicht, er sei eine Combination von Ammoniak und Wasser, und als ein Beweis für Kolbe's Formel

$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}CO\\C^7H^5O\\H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right.$$

angesehen werden darf. Er ist demnach richtiger als Benzosalicylamid und ebenso ist die Salicylaminsäure richtiger als Salicylamid zu bezeichnen.

5. *Aethylsalicylsäure.* Trägt man in warmes Gaultheriaoel allmählich ein Aequivalent Natrium, oder giesst man in ein Gemenge von conc. Natronlauge und Kochsalzlösung Gaultheriaoel ein, so wird gaultheriasaures Natron gebildet. Das auf letzterem

Wege erhaltene Salz lässt sich durch Auswaschen mit Kochsalzlösung von überschüssiger Natronlauge befreien, pressen und bei 100⁰ ohne Zersetzung trocknen. Mit Jodaethyl oder Jodmethyl auf 150⁰ im zugeschmolzenen Rohr erhitzt, liefert es die Salicylsäureaether Cahours, nämlich den Aethylmethylsalicylsäureaether und den Bimethylsalicylsäureaether. Der erstere beider Aether löst sich, wenn er mit starker Kalilauge eine Stunde gekocht wird, unter Entweichen von Holzgeist auf, aus der alkalischen Lösung fällt Salzsäure die wahre Aethylsalicylsäure als Oel, welches durch Aether ausgezogen werden kann und nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibt. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^6H^4\end{matrix}\right\}O \;\; \left.\begin{matrix}CO\\CH^3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^6H^4\end{matrix}\right\}O \;\; \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}O$$

Der so erhaltene Körper trägt alle Charactere einer wahren Aethersäure. Er reagirt stark sauer, löst sich in Ammoniakwasser sehr rasch und bildet ein krystallisirbares Ammoniaksalz, aus welchem Säuren wieder ein Oel fällen; er siedet bei etwa 300⁰, aber zerlegt sich dabei theilweis in Phenetol und Kohlensäure. Seine nur schwierig erfolgende Lösung in viel Wasser röthet Eisenchlorid wie andere Salicylverbindungen. Wie aus der Darstellungsweise hervorgeht wird, die Aethylsalicylsäure durch Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt[1]).

Hannover, 19. September 1865.

---

1) Als ich am 19. Septbr. ds. Jahres der Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte zu Hannover die Resultate der vorstehenden Arbeit dargelegt hatte, knüpfte Herr Professor Erlenmeyer aus Heidelberg daran folgende Mittheilung: Es sei in seinem Laboratorium durch Herrn Dr. Gräbe die wahre Methylsalicylsäure als krystallinischer Körper durch Zersetzung der Cahoursschen Salicylaether mit Natron erhalten, auch habe derselbe zur Zeit *wahrscheinlich* schon die Aethylsalicylsäure dargestellt. Bei dieser Arbeit sei man von anderen Gesichtspunkten wie der Vorredner ausgegangen: die Aehnlichkeit zwischen dem Gaultheriaöl und der Anissäure sei nicht hinreichend gross, namentlich sei das Gaultheriaöl nicht sauer genug, um die Annahme einer analogen Constitution in beiden Verbindungen zu rechtfertigen. Auch beabsichtige man in Heidelberg die Aethylsalicylsäure zu nitriren und darauf zu amidiren, um vielleicht so Tyrosin zu erzeugen. Im Uebrigen theile Redner nicht die von Kraut dargelegten Ansichten über die Constitution der Salicylverbindungen.

Wir haben darauf am folgenden Tage den Bimethylsalicylaether von Cahours, welchen ich bereits zu diesem Zwecke dargestellt hatte, mit Kalilauge gekocht und bestätigt, dass durch Ansäuren der alkalischen Lösung mit Salzsäure ein krystallischer Niederschlag erhalten wird. So weit die bisherigen Versuche reichen, ist also anzunehmen, dass die von mir entdeckte Aethylsalicylsäure ein Oel, die von Erlenmeyer entdeckte Methylsalicylsäure ein fester krystallisirbarer Körper ist. Kraut.

Ueber Allylenverbindungen u. Derivate des Allylen's.

Von Dr. *C. Liebermann*.

(Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 266).

Das Allylensilber wurde aus Propylenbromid auf dieselbe Weise erhalten wie von Berend das Acetylensilber dargestellt war, es fiel als weisser, äusserst leichter, im feuchten Zustande am Licht leicht veränderlicher Niederschlag, der unter dem Mikroskop kleine verfilzte Nadeln zeigte. Die Analyse ergab die Formel C_3H_3Ag. Mineralsäuren und Schwefelammonium zerlegen die Verbindung unter Entweichen von Allylen, auf Brom geworfen oder auf Zusatz von PCl_5 oder $SbCl_5$ verbrennt sie zischend. Essigsäure ist in der Kälte ohne Einwirkung, beim Erhitzen entweicht Allylen. Bei 60—70° kann sie mit sehr geringem Verlust getrocknet werden, sie ist nicht explosiv, verpufft aber, ohne zu schmelzen, bei 150°. Beim Uebergiessen mit einer Lösung von Jod in Jodkalium und gelindes Erwärmen lieferte das Allylensilber ein flüchtiges, übelriechendes Oel, bei einem grössern Ueberschuss von Jod weisse Krystalle. Das Oel war C_3H_3J, es siedete bei 98°, hatte das spec. Gew. 1,7, besass einen stechenden, Augen und Schleimhäute angreifenden Geruch, löste sich leicht in Aether, fast nicht in Alkohol, wenig in Wasser, leicht in Eisessig und wurde aus der letztern Lösung durch Wasser unverändert wieder gefällt. Es löst Jod mit rother Farbe und verbindet sich nach einiger Zeit damit, Brom absorbirt es unter Zischen und starker Erwärmung, Kalilauge, Natrium und Natriumalkoholat wirken nicht ein, Salzsäure und Zink oder Zinkamalgam entwickelt Allylen. Versuche das Radical C_3H_3 durch Erhitzen der Jodverbindung mit Ammoniak oder Eisessig und essigsaurem Silber in andere Verbindungen zu übertragen, führten zu keinem Resultate.

Das Jodallylen hat das Bestreben, sich mit mehr Jod zu einer krystallisirenden Verbindung zu vereinigen. Diese erhält man am leichtesten, wenn man das trockne Allylensilber mit überschüssiger ätherischer Jodlösung ungefähr 8 Tage stehen lässt, dann rasch durch einmaliges Schütteln mit verdünnter Kalilösung das überschüssige Jod entfernt und von der abgehobenen ätherischen Lösung den Aether im Wasserbade verjagt. Beim langsamen Auskrystallisiren, vor Zutritt des Lichtes geschützt, erhält man oft einen halben Zoll lange, lancettenartige, farblose Nadeln. Diese Verbindung hat die Zusammensetzung C_3H_3J, J_2, sie ist sehr lichtempfindlich, verträgt das Trocknen über Schwefelsäure nicht, hält sich aber über Chlorcalcium unverändert, sie schmilzt bei 64° und zersetzt sich bei ungefähr 78°, sie ist in Aether und Chloroform

sehr leicht, weniger in Benzol und noch schwerer in Alkohol löslich. Mit gepulvertem Kalihydrat gelinde erwärmt, erhitzt sie sich von selbst und liefert das Oel C_3H_3J, aus dem mit ätherischer Jodlösung die Krystalle regenerirt werden.

Bei vorsichtigem Zusatz von Brom liefert das Jodallylen C_3H_3J ein schweres Oel C_3H_3J, Br_2 welches sich am Lichte bald gelb färbt, aber durch verdünnte Kalilauge leicht gereinigt werden kann.

Setzt man zu feuchtem in Wasser suspendirtem Allylensilber Brom unter Umschütteln und destillirt, so geht mit den Wasserdämpfen ein leicht zersetzbares Oel $C_3H_3Br_3$ über, welches sich bei der Destillation für sich unter Entwicklung von Bromwasserstoff zersetzt, einen braunen Rückstand hinterlässt und ein farbloses Oel, wie es scheint, Allylendibromür $C_3H_4Br_2$ liefert. Die Verbindung C_3H_3Br,Br_4 konnte nicht dargestellt werden.

Unter den Zersetzungsproducten des Brompropylen's durch alkoholische Kalilösung hat Würtz die Verbindung $C_3H_4Br_2$ nachgewiesen, welche von einem gebromten Brompropylen herrührt. Dieser und ähnliche Körper zeigen sich auch, wenn man nach längerer Einwirkung den Alkohol abdestillirt, indem sie aus demselben durch Wasser gefällt werden. Die überstehende Flüssigkeit besitzt aber noch in hohem Grade die Eigenschaft, Silberlösung zu fällen. Die Einwirkung kann nämlich durch grössere Mengen des Kaliumalkoholats noch weiter getrieben werden, es lässt sich noch ein zweites Atom BrH entziehen, wodurch eine Verbindung C_3H_3Br gebildet wird, die sich mit dem Kaliumalkoholat nach der Gleichung

$$C_3H_3Br + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}C_3H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O + KBr$$

zersetzt. Eine ähnliche Zersetzung hat Reboul (diese Zeitschr. Jahrg. 7, 368) beim gebromten Bromamylen beobachtet.

Der Aether $\left.\begin{matrix}C_3H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ hat die Eigenschaft des Allylen's, Silber durch Substitution in sich aufzunehmen, beibehalten.

Um zu erfahren, ob auch das mit dem gebromten Brompropylen isomere Tribromallyl diesen Aether lieferte, wurde dieses 4 Stunden lang mit alkoholischem Kali behandelt wobei sich nur Spuren von Allylen entwickelten. Als darauf der Alkohol abdestillirt und etwas bromhaltiges Oel mit Wasser ausgefällt war, entstand mit Silberlösung sofort derselbe Niederschlag, ein Beweis, dass die beiden isomeren Körper in Bezug auf die Endreaction alkoholischer Kalilösung auf sie identisch sind. — Es ist vortheilhaft zur Darstellung der Silberverbindung das Tribromallyl an-

zuwenden, weil dadurch die Verunreinigung des Niederschlags mit Allylensilber vermieden wird. Die Silberverbindung fällt selbst mit sehr verdünnter ammoniakalischer Silberlösung als blendend weisse sehr voluminöse Masse. Nach dem Waschen mit Wasser, Alkohol und Aether und Trocknen im Vacuum unter Abschluss des Lichtes hatte sie die Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_3H_2Ag\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. Sie ähnelt der Allylenverbindung, ist aber flockiger, unter dem Mikroskop nicht krystallinisch und riecht intensiver. Sie schmilzt vor dem Verpuffen und hinterlässt eine pyrophore Masse. Beim Kochen mit Wasser scheidet sich ein Silberspiegel ab.. Säuren zerlegen sie unter Abscheidung des bei 72° siedenden Aether's $\left.\begin{matrix}C_3H_3\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$, der Silberlösung weiss und Kupferchlorür-Ammoniak gelb fällt und den der Verf. *Propargyläthyläther* nennt.

Die Silberverbindung des Aether's giebt beim Uebergiessen mit Jod in Jodkalium, so lange dieses noch entfärbt wird und nachheriger Destillation ein wasserhelles, unangenehm riechendes, bei niedriger Temperatur krystallisirendes Oel von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_3H_2J\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$. — Beim Vermischen der Silberverbindung mit viel überschüssiger ätherischer Jodlösung entstehen keine Krystalle, wie beim Allylensilber, sondern ein schweres, ziemlich zähes, gelbliches Oel, das bei geringer Erwärmung viel Jod abscheidet und nach der Formel $\left.\begin{matrix}C_3H_2J,\ J_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$ zusammengesetzt ist.

Mit Brom liefert der gejodete Propargyläther ein gelbliches Oel $\left.\begin{matrix}C_3H_2J,\ Br_2\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$.

Als zur Darstellung der Silberverbindung anstatt alkoholisches Kali eine Lösung von Kali in Methylalkohol angewandt wurde, entstand ein schöner citronengelber, gallertartiger Niederschlag $\left.\begin{matrix}C_3H_2Ag\\CH_3\end{matrix}\right\}O$. Mit Jod in Jodkalium gab diese Silberverbindung ein, bei etwa + 12° zu schönen Nadeln erstarrendes Oel $\left.\begin{matrix}C_3H_2J\\CH_3\end{matrix}\right\}O$.

Ueber die Salze der Bromisatinsäure und einige Ammoniak- und Schwefel-Derivate des Bromisatins.

Von Dr. *Hugo Gericke.*

(Journ. f. pr. Ch. 95, 176 u. 257.)

Bromisatin löst sich in Kalilauge mit dunkelbraunrother Farbe

unter Bildung von Bromisatin-Kali, nach einiger Zeit, rasch beim Erhitzen wird die Lösung gelb und enthält dann bromisatinsaures Kali. Die Säure läst sich nicht isoliren, weil sie beim Freiwerden sogleich in Bromisatin und Wasser zerfällt.

Bromisatinsaurer Baryt $C_8H_5BaBrNO_3$, entsteht als gelber flockiger Niederschlag beim Vermischen einer heissen Lösung des Kalisalzes mit Chlorbarium. Nach dem Lösen in heissem Wasser und Verdunsten bildet das Salz rundliche krystallinische Warzen, nach wiederholtem Umkrystallisiren hellgelbe Prismen. Direct lässt sich das Salz durch Auflösen von Bromisatin in siedenden Barytwasser, Neutralisiren mit Kohlensäure, Verdunsten und Ausziehen mit siedenden Wasser darstellen. Einmal erhielt der Verf. auf diese Weise glänzende gelbe Prismen, sonst aber immer ein Gemisch von kleinen hellgelben und dunkelgelben Tafeln und Nadeln. Die hellgelben Prismen enthalten $1^1/_2 H_2O$, die andern Krystalle $^1/_2$ oder $1 H_2O$. Das Salz ist ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Aether und schmeckt bitter.

Bromisatinsaures Kali $C_8H_5KBrNO_3$. Die Lösung des Bromisatins in Kalilauge erstarrt beim Abdampfen zu einem Brei bräunlich gelber glänzender Krystalle. Diese presst man zwischen Papier ab, lässt das anhängende Kali kohlensauer werden und zieht mit Alkohol aus. Besser aber ist es das Bromisatin mit Wasser und nur so viel Kalilauge zu versetzen, dass sich beim Kochen Alles löst und die Flüssigkeit eben alkalisch ist, dann mit Kohlensäure zu sättigen und nach dem Verdunsten mit siedendem Wasser [1]) auszuziehen. Das Salz krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, blumenkohlartigen Warzen, es löst sich leicht mit gelbbrauner Farbe in Wasser, schwerer in Alkohol und schmeckt bitter.

Bromisatinsaures Natron $C_8H_5NaBrNO_3$ bildet kleine glänzende, gelbe weiss zusammengehäufte Nadeln.

Bromisatinsaures Silber $C_8H_5AgBrNO_3$ ist ein gelber Niederschlag, der aus heissem Wasser in kleinen, hellgelben, meist gekrümmten Nadeln oder in grösseren, bräunlich gelben krystallinischen Körnern krystallisirt.

Bromisatinsaures Blei $C_8H_5PbBrNO_3 + H_2O$, gelber Niederschlag, welcher nach kurzer Zeit, besonders schnell beim Umschütteln, prächtig scharlachroth wird und als krystallinisches Pulver zu Boden fällt.

Bromisatinsaures Zink $C_8H_5ZnBrNO_3 + H_2O$ bräunlicher Niederschlag, der manchmal, besonders wenn die Lösung heiss und concentrirt war, nach kurzer Zeit manchmal aber erst nach mehre-

---

1) Soll wohl heissen: Alkohol? F.

ren Stunden in prächtig scharlach- bis carmoisinrothe, körnig krystallinische Massen umwandelt[1]).

Bromisationsaures Kupfer $G_8H_5GuBrNO_3 + H_2O$; brauner Niederschlag, der sehr schnell blutroth und körnig wird, nur mit essigsaurem Kupfer entsteht in verdünnter Lösung ein brauner oder grünlichbrauner, in Essigsäure löslicher Niederschlag, der auch beim Erhitzen seine Farbe nicht ändert. Bei Anwendung concentrirter Lösungen geht der grünlichbraune Niederschlag aber theilweise und langsam in ein sehr dunkelrothes körniges Pulver über.

Mit den meisten übrigen Metallsalzen giebt das bromisatinsaure Kali ebenfalls gelbe oder braune Niederschläge.

Das *bromisatinsaure Ammoniak* konnte der Verfasser nicht rein erhalten, da es sich beim Verdunsten seiner Lösung zersetzte.

Ammoniakderivate des Bromisatin's, Bromimasatin. Bromisatin wurde mit Alkohol und so viel Ammoniak versetzt, dass die Flüssigkeit beim Sieden nur schwach nach Ammoniak roch. Die filtrirte Lösung gab nach mehreren Stunden eine bräunlichgelbe Abscheidung. Beim Verdunsten entstand noch mehr davon und die darauf abgegossene alkoholische Flüssigkeit gab noch auf Wasserzusatz einen bräunlich gelben Niederschlag. Nur der erste Absatz wurde untersucht. Er erschien unter dem Mikroskop als eine ganz homogene, bräunlichgelbe krystallinische Substanz, ein anderes Mal erhielt der Verf. gelbbraune, rundliche Körner. Das Bromimasatin ist in siedendem Wasser etwas unter Ammoniakentwicklung, in heissem Alkohol sehr schwer löslich. Kali giebt eine röthlichbraune Lösung, in der auf Zusatz von Wasser und Salzsäure ein gelblichweisser, gallertartiger Niederschlag entsteht. Verdünnte Salzsäure scheint nicht einzuwirken, conc. Säuren zersetzen es beim Erwärmen schnell. Beim Erhitzen zersetzt es sich unter Ammoniakentwicklung und giebt ein gelbliches Sublimat. Die Analyse ergab die Formel $G_{16}H_9Br_2N_3O_3$.

2) *Brombimisatin* wurde dargestellt durch Zusammenbringen von Bromisatin mit starken alkoholischen Ammoniak (von 0,83 spec. Gew.), Erhitzen zum Sieden, Abfiltriren und freiwilliges Verdunsten. Nach mehreren Stunden schied sich eine gelblichbraune, aus mikroskopischen Prismen und Tafeln bestehende Substanz, gemischt mit einigen harten krystallinischen Körnern ab. Nach weiterm Verdunsten gab die Flüssigkeit mit Wasser ein bräunlichgelbes Pulver, lässt man aber, anstatt mit Wasser zu waschen, weiter verdunsten und entfernt alle 24 Stunden den entstandenen Ab-

1) Erdmann erwähnt bei dieser Gelegenheit, dass das chlorisatinsaure Zink, welches er früher nur als gelben Niederschlag erhielt, sich genau so wie das bromisatinsaure verhält, wenn man sehr concentrirte und besonders heisse Lösungen anwendet.

satz, so bekommt man krystallinische Substanzen, deren Farbe der Reihe nach von gelblichbraun in rothbraun übergeht und die sämmtlich unrein sind. — Kali löst das Bromimesatin mit röthlicher Farbe beim Erhitzen entwickelt die Lösung Ammoniak, wird gelb und Säuren scheiden daraus Bromisatin ab. Sonst verhält es sich wie die vorige Verbindung. Die Analyse des ersten der erhaltenen Absätze ergab die Formel $C_{16}H_5BrN_2O$.

3) *Bromamasatin*, wurde, wie von Laurent beim Chlorisamid angegeben, durch Eindampfen des bromisatinsauren Ammoniak's bis zur Teigconsistenz und Behandlung des Rückstandes mit Wasser bereitet. Es blieb als eine schön orangegelbe, in kaltem Wasser sehr wenig in siedendem unter schwacher Ammoniakentwicklung schwer lösliche, in Alkohol und Aether fast unlösliche Substanz zurück. Salzsäure und verd. Schwefelsäure lösen es mit schön violetter Farbe; durch Wasser und auch durch Verdünsten werden diese Lösungen roth. Die Lösung in Schwefelsäure wird auch nach längerem Stehen roth unter Bildung von Bromisamsäure die in concentrirter Salzsäure dagegen farblos unter Abscheidung einer gelbrothen Substanz, vielleicht Bromisatin. Verdünnte Säuren verwandeln es in der Wärme in Bromisatin. Kalilauge löst es mit gelber Farbe, bei Anwendung eines Ueberschusses an Kali tritt schon in der Kälte Zersetzung ein und beim Sieden entsteht bromisatinsaures Kali. Die Analyse ergab die Laurent's Chlorisamid's nicht entsprechende Zusammensetzung $C_{16}H_{10}Br_2N_3O_7$ [1]). — Wird die Lösung des bromisatinsauren Ammoniaks ganz zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit Wasser ausgewaschen, so bleibt eine der eben beschriebenen ähnliche Verbindung $C_{24}H_{15}Br_3N_5O_9$ [1]) zurück.

4) *Bromisamsäure*. Das Bromamasatin wurde mit Wasser übergossen, vorsichtig so viel Kalilauge hinzugesetzt, als zur Lösung nöthig war und darauf tropfenweise so lange sehr verdünnte Salzsäure hinzugefügt, als noch Fällung stattfand. Der Niederschlag von Bromisamsäure nahm beim Auswaschen mit Wasser eine korallenrothe Farbe an und stellte nach dem Zerreiben ein sehr schön rothes Pulver dar. Sie ist schwach sauer, in Wasser beinahe unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Salzsäure und nicht zu schwache Salpetersäure geben violette, auf Wasserzusatz und nach längerem Stehen roth werdende Lösungen. Sehr verdünnte Schwefelsäure giebt eine prächtig blaue, allmählig violett werdende Lösung, nicht zu sehr verdünnte Schwefelsäure dagegen sofort eine violette Lösung. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren geht sie in Bromisatin über, mit verdünnter Kalilauge giebt sie bromisam-

1) O = 8.

saures, beim Erhitzen damit bromisatinsaures Kali. Ihre Zusammensetzung ist $C_{16}H_{11}Br_2N_3O_4$. Sie unterscheidet sich vom Bromamasatin nur durch den Mehrgehalt von $^1/_2$ H_2O und könnte daher bezeichnender Bromamasatinsäure genannt werden. Das *bromisamsaure Kali* $C_{16}H_{10}KBr_2N_3O_4$ bildet kleine, hellgelbe, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Krystalle. Das *Barytsalz* besteht aus mikroskopischen, gelben, meist zu Büscheln vereinigten Nadeln. Das *Ammoniaksalz* ist schwer rein zu erhalten. Die Lösung des Kalisalzes giebt mit vielen Metallsalzen gelbe oder rothe Niederschläge.

Derivate des Bromisatins durch Schwefelwasserstoff [1]) *Trisulfobromisatyd.* Bromisatin wurde in siedendem Alkohol so lange mit Schwefelwasserstoff behandelt, bis die Flüssigkeit stark danach roch. Die schwach gelb gewordene Lösung lieferte nach zwei Tagen eine geringe Menge eines weissen Niederschlags, der aus Trisulfobromisatyd und Schwefel bestand, bei weiterem freiwilligen Verdunsten entstand noch etwas davon und nach dem Abfiltriren fand auf Zusatz von Wasser noch eine beträchtliche Fällung statt. Der durch freiwilliges Verdunsten erhaltene Absatz wurde mit Schwefelkohlenstoff vom Schwefel befreit und bildete dann ein homogenes, gelblichweisses Pulver. Der Verf. glaubt, dass diese Verbindung nach der Formel $C_8H_5BrNOS_3$ [1]) zusammengesetzt sei.

2) *Bibromsulfisatyd.* Dies ist die aus der Mutterlauge von der vorigen Verbindung mit Wasser gefällte Substanz. Sie wurde durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff gereinigt. Die Analyse ergab die Formel C_8H_5BrNOS. Es ist ein gelblichweisses Pulver, wird aber beim Trocknen und im Lichte, besonders bei höherer Temperatur gelblich oder röthlichgrau. In heissem Wasser erweicht es, ohne sich zu lösen, heisser Alkohol und Aether lösen es. Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung. Conc. Säuren, Ammoniak und Kalilauge zersetzen es. Unter den Zersetzungsproducten, die Kali in der alkoholischen Lösung erzeugt, befindet sich das Sulfobromisatyd und vielleicht auch Bromindin.

Ueber Chinin und Chinidin.

Von *O. Hesse.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 325)

1. *Chinin.*

Wird das Chinin aus seiner Lösung in Salzsäure mit Ammoniak gefällt, so enthält der amorphe Niederschlag anfänglich kein

1) O = 8, S = 16.

chemisch gebundenes Wasser, nimmt aber bald, namentlich bei Gegenwart von Ammoniak, Wasser auf und wird krystallinisch. Erfolgt diese Veränderung bei grosser Verdünnung und einem erheblichen Ueberschuss von Ammoniak, so kann man die einzelnen Krystallindividuen, 4seitige von Domen begrenzte Prismen mit der Lupe erkennen. Das krystallisirte Chinin ist $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$, es kann bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet werden, verliert aber über Schwefelsäure sämmtliches Wasser. Es schmilzt bei 57° (corr.), das wasserfreie Chinin bei 176,8° (corr.). Das wasserfreie Chinin löst sich bei 10° in der gleichen Gewichtsmenge Aether.

Salzsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2,HCl + 2H_2O$ bildet lange asbestartige, an der Luft nicht verwitternde Prismen. Es löst sich bei 10° in 39,4 Th. Wasser[1].

Dijodwasserstoffsaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2,2HJ + 5H_2O$ bildet schöne Prismen und Blättchen. Es verliert sein Krystallwasser theilweise schon bei 30—40°, vollständig erst bei 120° und nimmt dann an feuchter Luft $2H_2O$ wieder auf.

Benzoësaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2,C_7H_6O_2$ bildet kleine weisse Prismen, die sich bei 10° in 373 Th. Wasser lösen.

Nelkensaures Chinin $C_{20}H_{24}N_2O_2,C_{10}H_{12}O_2$. Schöne lange, seidenglänzende Prismen, etwas löslich in siedendem Wasser, der ungelöste Theil schmilzt zu einem beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Oel. Löslich in 12 Th. Aether bei 10°. Es wird weder von Ammoniak noch von Kalilauge zersetzt, sondern löst sich beim Kochen darin auf und krystallisirt beim Erkalten. Säuren scheiden Nelkensäure ab. Das Salz schmilzt bei 110° und verliert Nelkensäure.

Oxalsaures Chinin; a) neutrales $2C_{20}H_{24}N_2O_2,C_2H_2O_4 + 6H_2O$. Lange dem Sulfate ähnliche Prismen, die leicht verwittern und bei 10° sich in 1030 Th. Wasser lösen, b) *saures* $C_{20}H_{24}N_2O_2,C_2H_2O_4 + H_2O$. Kleine, weisse, in kaltem Wasser ziemlich leicht lösliche, sauer reagirende Prismen.

Bernsteinsaures Chinin $2C_{20}H_{24}N_2O_2,C_4H_6O_4 + 8H_2O$. Lange, weisse Prismen, bei 10° in 910 Th. Wasser, sehr leicht in kochendem Wasser und Alkohol löslich.

Citronensaures Chinin: a) zweibasisches $2C_{20}H_{24}N_2O_2,C_6H_8O_7 + 7H_2O$. Weisse, meist kleine Prismen, bei 12° in 930 Th. Wasser löslich, b) *einbasisches* $C_{20}H_{24}N_2O_2,C_6H_8O_7$. Kleine, weisse, in kaltem und heissem Wasser ziemlich schwer lösliche, stark sauer reagirende Prismen.

1) Alle Löslichkeitsverhältnisse beziehen sich auf die wasserfreien Salze.

Phosphorsaures Chinin $2C_{20}H_{24}N_2O_2, PH_3O_4 + 8H_2O$. Lange zu Büscheln vereinigte Nadeln, bei 10° in 784 Th. Wasser löslich.

Arsensaures Chinin $2C_{20}H_{24}N_2O_2, AsH_3O_4 + 8H_2O$. Lange weisse Prismen, in kochendem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

2. Chinidin.

Um reines Chinidin darzustellen, fällt der Verf. das chininhaltige Präparat mit Seignettesalzlösung, löst den Niederschlag in Salzsäure und fällt mit überschüssigem Ammoniak. Die so erhaltenen Alkaloide werden durch Behandlung mit Aether, so gut als möglich, getrennt, wobei das Chinin und ein nicht geringer Theil Chinidin in Lösung geht, endlich das Ungelöste, vorzugsweise Chinidin, an Salzsäure gebunden und das neutrale Salz durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Das Chinidin (Pasteur's Cinchonidin) ist nach der Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ zusammengesetzt. Es krystallisirt aus Alkohol in grossen, wasserfreien Prismen, löst sich bei 10° in 76,4 Th. Aether, 19,7 Th. 80 proc. Alkohol (bei 20° in nur 15,3 Th.) und 1680 Th. Wasser, in kochendem Wasser etwas leichter. Es schmilzt bei 206°,5 (corr.).

Die Salze sind zwar zum grossen Theil schon von Leers dargestellt, aber bei weitem nicht genügend studirt.

Salzsaures Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O, HCl + H_2O$. Grosse, monoklinische Doppelpyramiden, bei 10° in 325 Th. Aether und 38,5 Th. Wasser, bei 20° in 20,1 Th. Wasser löslich. Beim Concentriren der Lösung in hoher Temperatur scheidet es sich in gelblichen, später strahlig-krystallinisch erstarrenden Tropfen ab. Die heisse, mit Salzsäure angesäuerte Lösung giebt mit Platinchlorid ein blassorangegelbes krystallinisches Pulver, seltener kleine, plattgedrückte Prismen von $C_{20}H_{24}N_2O, 2HCl, 2PtCl_2 + H_2O$, die etwas in kochendem, fast gar nicht in kaltem Wasser löslich sind. Mit Goldchlorid entsteht eine pulverige, schön gelbe, bei 100° unter Zersetzung schmelzende Masse $C_{20}H_{24}N_2O, 2HCl, 2AuCl_3$.

Jodwasserstoffsaures Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O, 2HJ + H_2O$. Schöne, citronengelbe Prismen.

Salpetersaures Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O, NHO_3 + H_2O$. Grosse, farblose, gegen 100° unter Wasserverlust schmelzende Prismen. Beim raschen Abdampfen seiner wässrigen Lösung scheidet es sich ölig ab und erstarrt später. Bei 10° löst es sich in 70,5 Th. Wasser.

Benzoësaures Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O, C_7H_6O_2$. Kurze weisse Prismen, bei 10° in 340 Th. Wasser löslich.

Weinsaures Chinidin, neutrales $2C_{20}H_{24}N_2O, C_4H_6O_6 + 2H_2O$. Weisser, in Seignettesalzlösung völlig unlöslicher, krystallinischer Niederschlag, der aus Wasser in Prismen krystallisirt, in kochen-

dem Wasser schwierig, in 1265 Th. Wasser von 10° löslich. Diese Schwerlöslichkeit kann zur Trennung des Chinidin's vom Cinchonin benutzt werden, da das neutrale Cinchonintartrat sich bei 16° in 35,6 Th. Wasser löst.

Weinsaures Antimonoxyd-Chinidin. Hübsche weisse Prismen, ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und ausserordentlich leicht in Alkohol [1]).

Schwefelsaures Chinidin 1) *Monosulfat:* a) *gewässertes Salz* $2C_{20}H_{24}N_2O,SH_2O_4+6H_2O$. Weisse Prismen, unlöslich in Aether, bei 12° in 97,5 Th. Wasser löslich; b) *wasserfreies* $2C_{20}H_{24}N_2O,SH_2O_4$. Farblose hübsche Prismen oder warzenförmige Massen. Dieses Salz, welches unter nicht näher bekannten Umständen erhalten wurde, verhält sich in mancher Beziehung so, als ob es ein besonderes Alkaloid enthielte; 2) *Disulfat* $C_{20}H_{24}N_2O,SH_2O_4+5H_2O$. Lange, farblose, gestreifte Prismen, die leicht verwittern und in Wasser und Alkohol leicht löslich sind; 3) *Tetrasulfat* $C_{20}H_{24}N_2O,2SH_2O_4+2H_2O$. Kurze, solide, farblose Prismen, in kaltem Wasser nur träge löslich, in Aether unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer und zeigt intensiv blaue Fluorescenz.

Unterschwefligsaures Chinidin $2C_{20}H_{24}N_2O,S_2H_2O_3+2H_2O$ Dünne weisse Prismen, bei 10° in 221 Th. Wasser löslich.

Oxalsaures Chinidin. Neutrales: a) gewässertes $2C_{20}H_{24}N_2O,C_2H_2O_4+6H_2O$. Lange asbestartige Prismen, bei 10° in 252 Th. Wasser löslich, b) *wasserfreies:* $2C_{20}H_{24}N_2O,C_2H_2O_4$ kleine weisse, aus concentrisch gruppirten Prismen bestehende Warzen.

Bernsteinsaures Chinidin $2C_{20}H_{24}N_2O,C_4H_6O_4+2H_2O$. Kleine weisse Prismen, bei 10° in 582,5 Th. Wasser löslich.

Unterphosphorigsaures Chinidin. Zarte, weisse Prismen, in Wasser erheblich leichter löslich, als das entsprechende Chininsalz.

Essigsaures Chinidin $C_{20}H_{24}N_2O,C_2H_4O_2+H_2O$. Kleine, weisse, zu Warzen vereinigte Nadeln, in kaltem und heissem Wasser sehr leicht löslich, verliert schon bei 100° Säure.

Citronensaures Chinidin. Das einbasische Salz bildet farblose Prismen, die sich beim Lösen in heissem Wasser in zweibasisches Salz zersetzen.

Ferrocyan-Chinidin. Dottergelber, aus kugelförmigen Krystall

---

1) Der Verf. berichtigt bei dieser Gelegenheit einen Irrthum in einer frühern Abhandlung (Ann. d. Ch. u. Ph. 122, 240). Das *weinsaure Antimonoxyd-Cinchonin* enthält nicht 24,77 Proc. sondern 2,47—2,8 Proc. H_2O und verwittert nicht Weitere Salze des Cinchonin's: *Dijodwasserstoffsaures C.* $C_{20}H_{24}N_2O,2HJ+H_2O$, goldgelbe Blättchen, verliert das Wasser bei 100° und nimmt es an feuchter Luft wieder auf. *Chlorgold-Cinchonin* $C_{20}H_{24}N_2O,2HCl,AuCl_3$, schweres, hellgelbes, etwas über 100° schmelzendes Pulver.

aggregaten bestehender Niederschlag. In ziemlich verdünnter Lösung entstehen nicht selten Blättchen, welche denen des entsprechenden Cinchoninsalzes vollkommen gleich sind.

Ueber die Verbindungen des Chlorzink's mit Basen.

Von Dr. *Richard Grässinghoff.*

(Journ. f. pr. Ch. 95, 221).

1. *Toluidin.* Das Toluidin wurde aus dem Toluol auf die gewöhnliche Weise dargestellt. Der Verf. konnte dasselbe aber nicht krystallisirt erhalten und glaubt, dass zwei verschiedene Modificationen dieser Base eine feste und eine flüssige existiren [1]). — Wird eine neutrale alkoholische Chlorzinklösung mit Toluidin oder einer alkoholischen Toluidinlösung zusammengebracht, so bildet sich ein Magma von feinen, nadelförmigen Krystallen, die sich beim Erhitzen, wenn hinreichend Alkohol vorhanden ist, klar auflösen und beim Erkalten in schönen concentrisch gruppirten atlasglänzenden Nadeln anschiessen. Das *Chlorzink-Toluidin* $C_7H_9N, ZnCl$ ist in Wasser nicht ohne Zersetzung löslich, beim Kochen mit Wasser entweicht alles Toluidin; in Alkohol zumal in siedendem, ist es leicht löslich und ebenso in verdünnten Säuren. Trocken erhitzt, schmilzt es und giebt erst Toluidin und später salzsaures Toluidin ab. Wird es in verdünnter Salzsäure gelöst, diese Lösung verdunstet und der Rückstand aus Weingeist umkrystallisirt, so erhält man grüne Tafeln oder Säulen von *chlorwasserstoffsaurem Chlorzinktoluidin* $C_7H_9N, ZnCl + HCl$.

2. *Strychnin.* Eine Lösung von Strychnin in siedendem Alkohol trübt sich auf Zusatz einer alkoholischen Chlorzinklösung unter Abscheidung von Zinkoxydhydrat. Wird die Flüssigkeit längere Zeit im Sieden gehalten, dabei vorsichtig Salzsäure hinzugesetzt, um das Zinkoxydhydrat wieder zu lösen und dann rasch filtrirt: so scheidet sich *chlorwasserstoffsaures Chlorzinkstrychnin* $C_{21}H_{22}N_2O_2, ZnCl + HCl$ in perlmutterglänzenden regelmässigen quadratischen Tafeln ab. Dasselbe Salz mit einem Molecul H_2O wird in schönen, wasserhellen, glasglänzenden Prismen erhalten, wenn man die Mutterlauge des ersten Salzes an der Luft frei-

1) Diese Annahme scheint uns durchaus nicht gerechtfertigt. Es ist lange bekannt, dass geringe Verunreinigungen das Krystallisiren des Toluidins verhindern, dass aber ein solches flüssiges Toluidin sofort krystallisirt, wenn es zuerst in oxalsaures Salz verwandelt, dieses durch Umkrystallisiren gereinigt und dann mit einer Base zersetzt wird. Vergl. hierüber Noad Ann. d. Ch. u. Ph. 63, 305 und Tollens und Fittig Ann. d. Ch. u. Ph. 131, 308. F.

willig verdunsten lässt, es bildet sich auch durch Lösen des Chlorzinkstrychnin's in verdünnter Salzsäure, Abdampfen und Umkrystallisiren aus Alkohol, und ebenso durch Zusammenbringen von zalzsaurem Strychnin mit neutralem Chlorzink in weingeistiger Lösung.

3. *Morphin. Chlorzinkmorphin* $C_{17}H_{19}NO_3+2ZnCl+4aq.$ wird auf dieselbe Weise wie die Strychninverbindung dargestellt. Es bildet glasglänzende Körner und scheint eben so leicht in kaltem, wie in siedendem Alkohol löslich zu sein. Wird es in Salzsäure gelöst, oder salzsaures Morphin mit angesäuertem Chlorzink zusammengebracht so erhält man kleine undeutliche Krystalle von $C_{17}H_{19}NO_3,2ZnCl+14aq$ [1].

4. *Chinin. Chlorwasserstoffsaures Chlorzinkchinin* $C_{20}H_{24}N_2O_2$, $ZnCl+2aq.$, wie die Strychninverbindung dargestellt, krystallisirt in feinen quadratischen, plattgedrückten Prismen. Wird dieses Salz in verdünnter Salzsäure gelöst, oder wird Chlorzink mit angesäuertem chlorwasserstoffsaurem Chinin in siedender alkoholischer Lösung zusammengebracht, so bildet sich *saures chlorwasserstoffsaures Chlorzinkchinin* $C_{20}H_{24}N_2O_2,ZnCl+3HCl+3aq.$ Dasselbe ist ziemlich leicht löslich, sowohl in Wasser, wie in Alkohol und krystallisirt in feinen Nadeln, welche concentrisch gruppirt, wawelitähnliche kugelige Krystall-Anhäufungen bilden.

5. *Cinchonin. Chlorwasserstoffsaures Chlorzinkcinchonin* $C_{20}H_{24}N_2O$, $ZnCl+2HCl+2aq.$ krystallisirt in feinen, glänzenden Körnern und geht auf dieselbe Weise wie das entsprechende Chininsalz in *saures, chlorwasserstoffsaures Chlorzinkcinchonin* $C_{20}H_{24}N_2O,ZnCl+3HCl+aq.$ über, welche in schönen glänzenden, dem rhombischen System angehörenden Säulen krystallisirt.

Ueber die Malobiursäure, ein Derivat der Harnsäure [2].

Von *Adolf Baeyer.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 312).

Barbitursäure mit dem mehrfachen Gewicht Harnstoff längere Zeit auf 150—170° erhitzt, verbindet sich mit demselben unter Bildung des Ammoniaksalzes der *Malobiursäure*

$$N_2C_4O_3H_4+N_2COH_4=N_3C_5O_4H_4(NH_4).$$

---

1) Der Verf. nennt diese Verbindung *chlorwasserstoffsaures Chlorzinkmorphin.* Wir sehen keinen Grund für diesen Namen ein, da nach des Verf.'s Analyse und eigener Berechnung sich diese Verbindung nur um den Mehrgehalt von 5 Molec. Krystallwasser vom *Chlorzinkmorphin* unterscheidet. F.

2) C = 12; O = 16.

Da nun die Barbitursäure selbst ein substituirter Harnstoff ist, so entspricht die Entstehung der Malobiursäure der Bildung des Biurets beim Erhitzen des Harnstoff's für sich, nur mit dem Unterschiede, dass hierbei das Ammoniak entweicht und die Malobiursäure ist nichts anderes als Malonylbiuret $N_3 \left\{ \begin{matrix} (CO)_2 \\ C_3H_2O_2 \\ H_3 \end{matrix} \right.$

Das rohe malobiursaure Ammoniak ist eine schmutzig weisse, körnige Masse, die zur Darstellung der Säure in Kalilauge gelöst wird. Aus der durch Erwärmen von Ammoniak befreiten Lösung scheidet Salzsäure die freie Säure als körnigen Niederschlag ab, der durch mehrfaches Auflösen in Kali und Fällen mit Salzsäure gereinigt werden kann. Die freie Malobiursäure $N_3C_5O_4H_5$ gleicht der Bibarbitursäure, welche durch Erhitzen der Barbitursäure erhalten wird, sehr, nur ist sie körniger und in Wasser leichter löslich und giebt in Wasser suspendirt mit Brom nicht das gelbe Bromid, sondern löst sich vollständig auf. Ihre Salze sind amorphe oder fein krystallinische Niederschläge. Mit Salpetersäure erhitzt liefert sie Dilitursäure.

Über die Phenylchlorüre [1].

Von *N. Sokoloff*, stud. med.

(Bull. de l'ac. de St. Pét. 8,539 gelesen am 13. Juni 1865).

Die vorliegende Arbeit ist durch die widersprechenden Angaben hervorgerufen, welche sich bei verschiedenen Autoren über die beiden Phenylchlorüre finden, deren eines durch Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Phenylalcohol (Laurent u. Gerhardt, Ann. d. Ch. u. Ph. 75, 79), das andere aber durch Einwirkung von Chlorjod auf Benzol entsteht (H. Müller, Zeitsch. für Chem. u. Pharm. 7. 65).

Laurent und Gerhardt geben nämlich an, dass ihr Phenylchlorür schon durch Wasser und schneller durch Kali allmählich eine Zersetzung erleide, wobei Phenol wieder auftrete und Chlorkalium gebildet werde. Riche dagegen sagt (Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 4, 639), dass er das Phenylchlorür von Laurent und Gerhardt auf keine Weise durch Kali zersetzen konnte, und Church endlich (Ann. d Ch. u. Ph. 128, 216) erklärt die beiden Phenylchlorüre in allen von ihm untersuchten Beziehungen für identisch und zersetzbar durch Kali in alkoholischer Lösung.

Das Produkt der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Phenol wurde fractionirt und nur das unter 145° C. siedende an-

1) C = 12, O = 16.

gewendet. Nach der Behandlung mit starker Kalilauge wurde es mit Wasser gewaschen, und da es sich noch mit Spuren einer fremdartigen Substanz verunreinigt zeigte, über Aetzkali in Stücken destillirt.

Phenylchlorür aus Benzol wurde nach der von Müller angegebenen Methode dargestellt, welche sehr gute Ausbeute giebt, wenn man mit dem Einleiten von Chlor aufhört, sobald eine herausgenommene Probe in schwacher Kalilösung zu Boden sinkt. Das Produkt wurde fractionirt und ebenfalls nur das unter 145° C. siedende in Arbeit genommen. Um die letzten Spuren von Jod daraus abzusondern, wurde das Chlorür über Aetzkali in Stücken destillirt.

Die Analyse beider Chlorüre stimmte mit der Formel C_6H_5Cl genau überein.

Beide sind klare, bewegliche Flüssigkeiten von angenehmen, aromatischem Geruche, welcher jedoch bei beiden nicht ganz derselbe ist. Beim Erkalten bis zu — 15° C. werden sie nicht fest. Der Siedepunkt des gechlorten Benzols liegt bei 132°,5 C., der des Chlorürs aus Phenol bei 136° C., beide bei 767mm Barometerstand bestimmt. Die specifischen Gewichte der beiden Körper sind bedeutend verschieden, denn ich fand für:

	Chlorür aus Benzol.	Chlorür aus Phenol.
bei 0° C. =	1,1499.	1.1199.
+ 10° C. =	1,1347.	1,1085.
+ 20° C. =	1,1258.	1,099.
+ 30° C. =	1,1188.	1,092.

In ihren chemischen Eigenschaften sind beide Körper hinsichtlich mehrerer Reactionen ganz ähnlich. Aus der Beschreibung der Reinigung derselben ergiebt sich schon, dass sie von Aetzkali weder in wässriger Lösung, noch in Stücken zersetzt werden. Beide Chlorüre wurden durch 3tägiges Erhitzen mit alkoh. Kalilösung auf 170° nicht verändert. Ebenso wenig durch essigsaures Silber bei derselben Temperatur.

Die Reaction der Salpetersäure auf diese Körper ist ungleichartig. Auf 1 Volum Phenylchlorür wurden 1½ Volum Säure von 1,49 sp. Gew. angewandt. Bei gewöhnlicher Temperatur fand keine merkliche Temperaturerhöhung und keine Bildung von rothen Dämpfen statt. Die Versuche wurden mehrmals wiederholt und dabei nahezu gleiche Resultate erhalten.

21 grm. gechlortes Benzol und eine entsprechende Menge Salpetersäure bildeten nach 24 Stunden noch zwei Schichten, beim Umschütteln aber lösten sie sich ohne Temperaturerhöhung zu einer klaren Flüssigkeit. Als diese nun in kaltes Wasser gegossen wurde, schied sich eine schwere Schicht gelben Oeles aus, welche nach einigen Minuten zum grossen Theile erstarrte. Das Gewicht

dieses festen, aus langen, weissen Krystallnadeln bestehenden Produktes betrug 21 grm. und die Menge des flüssigen, aus dem festen abgepressten 9 grm. Das bei dieser Reaction entstehende Oel ist eine gelbe, dicke Flüssigkeit von angenehmem, sehr an Nitrobenzid erinnerndem Geruche. Das relative Verhältniss der festen und öligen Produkte war bei allen Versuchen sehr beständig.

10 grm. Phenylchlorür aus Phenylalcohol und eine entsprechende Menge Säure bildeten nach Verlauf von 24 Stunden ebenfalls noch zwei Schichten, welche beim Umschütteln sich ohne Erwärmung klar lösten; diese Flüssigkeit wurde ebenfalls in kaltes Wasser gegossen, das dadurch ausgeschiedene dicke, gelbe Oel gab aber bei langem Stehen nur wenig krystallinisches Produkt, dessen Gewicht nur 0,5 grm. betrug, während das flüssige Produkt 15 grm. wog. Letzteres ist ein gelbes, dickes Oel von angenehmem, an Phenylchlorür und Nitrobenzid erinnerndem Geruche.

Wenn man das Oel, welches man aus gechlortem Benzol erhält, zu Salpetersäure sowohl von gewöhnlicher als auch erhöhter Temperatur giesst, so löst es sich darin leicht auf, ohne rothe Dämpfe zu entwickeln, und nach Zusatz von Wasser scheidet es sich unverändert aus, was der Verf. aus der unveränderten Quantität desselben schloss. Wenn man aber das Oel aus Phenylchlorür aus Phenol zu gelinde erhitzter Salpetersäure giesst, so entwickeln sich rothe Dämpfe und auf Zusatz von Wasser schlägt sich nun ein gelbes Oel nieder, welches nach einigen Stunden grösstentheils krystallinisch erstarrt. Die so gebildeten Krystalle entsprechen ganz denjenigen, die aus Phenylchlorür bei directer Einwirkung von Salpetersäure entstehen. Durch Fraktionirte Destillation lässt sich das Oel in Phenylchlorür, in festes und in flüssiges Nitroprodukt zerlegen. Wenn man 1 Theil Phenylchlorür aus Phenol vorsichtig und in kleinen Portionen in 3 Theile warmer Salpetersäure von 1,49 sp. Gew. einträgt, nach vollständigem Auflösen bis zum Kochen erhitzt und darauf in kaltes Wasser giesst, so bekommt man ein Oel, das nach dem Erkalten beinahe zur Hälfte seines Gewichts zu krystallinischen Nadeln erstarrt; das Flüssigbleibende verändert sich bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure nicht weiter.

Dieses letztere Verfahren giebt demnach ein besseres Mittel zur Erhaltung von festem Nitroprodukte aus Phenylchlorür aus Phenol, wenigstens wenn man Salpetersäure von der angegebenen Stärke nimmt. 15 grm. Phenylchlorür gaben auf diese Weise 11 grm. flüssiges und 7 grm. festes Produkt.

Nach diesen Untersuchungen ist es klar, dass das gechlorte Benzol schon bei gewöhnlicher Temperatur von Salpetersäure vollständig nitrirt wird; Phenylchlorür hingegen widersteht unter denselben Umständen energisch der Einwirkung von Salpetersäure,

und nur ein höchst kleiner Theil desselben wird nitrirt, während der grösste Theil davon unverändert bleibt.

Die festen Nitroprodukte sind in kaltem Alkohol und Aether fast unlöslich; in heissem Alkohol aber lösen sie sich leicht auf, und nach dem Erkalten scheiden sie sich vollständig in Form von zolllangen, weissen krystallinischen Nadeln aus. Sie wurden mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt und dann zur Analyse verwendet. Die Analysen beider Präparate stimmten mit der Formel $C_6H_4Cl(NO_2)$ genau überein.

Die beiden Mononitrophenylchlorüre destilliren ohne Zersetzung. Beide schmelzen bei 85° C. und bei 75° C. fangen sie an zu erstarren. (Riche giebt für den Schmelzpunkt von Mononitrophenylchlorür aus Phenol 78° C., und für den Erstarrungspunkt 74° C. an).

Ueber die öligen Produkte, welche gleichzeitig mit den krystallinischen Nitrokörpern entstehen, wird später berichtet werden.

Die Einwirkung der kochenden Salpetersäure auf die Phenylchlorüre wurde in mit Kühlvorrichtungen versehenen Retorten vorgenommen. Auf einen Theil Phenylchlorür wurden zwei Theile Salpetersäure von 1,49 sp. Gew. genommen und die Chlorüre vorsichtig und in kleinen Portionen zu der erwärmten Säure gegossen. Nachdem die abdestillirte Flüssigkeit drei mal in die Retorte zurückgegossen worden war, ging nur Salpetersäure allein, ohne Phenylchlorür in die Vorlage über, und nun wurde der Inhalt der Retorte in kaltes Wasser gegossen.

Aus dem Produkte von 20 grm. Monochlorbenzol schied sich durch Wasser eine gelbe, ölige Schicht auf dem Boden aus, welche nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte. Die Menge des krystallinischen Produktes, welches nichts anders als das Mononitroprodukt ist, betrug 9 grm.; die des flüssigen Produktes betrug aber 20 grm.

Aus 20 grm. Phenylchlorür wurde auf dieselbe Weise keine Spur von krystallisirendem Nitroprodukte erhalten; das ganze Produkt dieser Reaction ist ein gelbes, nach Nitrobenzid riechendes Öl, dessen Menge 28 grm. betrug. Diese Operationen wurden vier mal wiederholt und gaben stets beinahe gleiche Resultate. Es verhalten sich also die Phenylchlorüre auch gegen kochende Salpetersäure verschieden.

Die bei dieser Reaction erhaltenen flüssigen Produkte sind wahrscheinlich mit den vorher beschriebenen identisch.

Die beiden Chlorphenyle sind also wegen der Verschiedenheit ihres Kochpunktes, ihres specifischen Gewichtes und ihres Verhaltens gegen Salpetersäure nicht identisch, sondern nur isomer. Wenn aber die Gruppe NO_2 in diese isomeren Körper einge-

führt wird, so erhält man aus beiden ein und dasselbe krystallinische Nitroprodukt[1]).

Ueber das Vorkommen des Vanadium's in dem Aetznatron des Handels.

Von *A. Baumgarten.*

(Inaugural-Dissertation, Göttingen 1865.)

In den letzten braunen Sodamutterlaugen von Schöningen hat der Verf.[2]) rothe reguläre Oktaëder (?) beobachtet, die sich durch Abwaschen von den übrigen Salzen der Mutterlauge trennen liessen. Sie enthielten: P, As, Si, Fl, Fe, Al, Na, Vn, O. Die Lösung dieser Kristalle setzte Schwefelmetalle und farblose eisen- und thonerde-freie Oktaëder ab die sich auch in der ursprünglichen Mutterlauge finden, wenn diese keine rothen Kristalle ausscheidet. Ihre Reaktionen zeigten, dass sie dreibasische Phosphorsäure, Arsensäure, Vanadsäure, Fluor und Natrium und Wasser enthielten.

Zu bemerken ist, dass das Vanad in diesem weissen Salz ohne vorherige Fällung desselben als Schwefelmetall und Umwand-

1) Wir glauben, dass die Versuche des Verf.'s diese Verschiedenheit nicht hinlänglich beweisen. Das gleiche Verhalten gegen alkoholisches Kali — (welches übrigens schon durch meine Versuche (Ann. d. Ch. u. Ph. 133, 49), die dem Verf. unbekannt geblieben zu sein scheinen, nachgewiesen ist) — und vor Allem die Thatsache, dass aus beiden Substanzen identische Nitroverbindungen entstehen, sprechen so sehr für die Identität, dass wir der gefundenen Verschiedenheit im spc. Gewicht keine grosse Bedeutung beimessen können, zumal da diese eigentlich der einzige Unterschied ist, denn der Siedepunkt des Monochlorbenzol's liegt nach allen frühern Bestimmungen höher, als der Verf. fand und die raschere oder langsamere Nitrirung in der Kälte kann, wie wir glauben, schon deshalb keine Beweiskraft haben, weil der Verf. mit sehr ungleichen Quantitäten arbeitete. Ausserdem aber ist es bekannt, dass oft sehr geringe Verunreinigungen die Einwirkung der Reagentien sehr befördern; wir brauchen in Bezug hierauf nur an Kekulé's Angaben über die Darstellung der Dibrombernsteinsäure (Ann. d. Ch. u. Ph. Suppl. I, 353) zu erinnern. Noch weniger beweisend erscheint uns endlich die Verschiedenheit gegen kochende Salpetersäure, da hier augenscheinlich die Dauer der Einwirkung von Einfluss ist; denn als der Verf. nur zum Kochen erhitzte (S. 603) erhielt er aus dem Phenylchlorür aus Phenol sehr viel krystallinisches Product, nach längerem Kochen aber keine Spur. Danach muss das krystallinische Product bei weiterer Behandlung mit Salpetersäure allmählich in das flüssige übergehen und es hängt lediglich von der Zeit ab, ob dies nur grösstentheils (beim Versuch mit Monochlorbenzol) oder vollständig (beim Versuch mit Chlorphenyl) geschieht. F.

2) Vergl. Rammelsberg Berl. Akd. 1864, 680 diese Zeitschrift 1, 519.

lung dieses in Vanadsäure die von Berzelius und Gmelin beobachteten Reaktionen nicht vollständig zeigte. So entstand in der angesäuerten Salzlösung die nach Reduktion mit schwefliger Säure blau gefärbt war und das Vanad als Vanadoxyd enthielt, durch Ammon kein brauner Niederschlag. Ebensowenig bildete sie mit einfach und zweifach kohlensauren Alkalien in geringer Menge graue Niederschläge, im Ueberschuss braune oder blaue Lösungen. Ferner soll nach Gmelin beim Erhitzen der Verbindung von Phosphorsäure und Vanadsäure eine strohgelbe, von Phosphorsäure und Vanadoxyd eine weisse Masse entstehen, der Verf. erhielt dagegen blaugraue Gläser.

Die weissen Kristalle geben mit Salmiak oder Cyankalium geschmolzen in Wasser lösliche Schmelzen. Der Vanadgehalt der Kristalle konnte nicht durch Quecksilberchlorid in ammoniakalischer Lösung vollständig ausgefällt werden.

Zur Analyse des Salzes wurde zunächst das Fluor mit Schwefelsäure in einer Platinretorte freigemacht und in Natronlauge aufgefangen und mit Chlorcalcium gefällt, der Niederschlag mit Essigsäure vom kohlens. Kalk befreit, geglüht und gewogen. Im Rückstand wurde nach Behandlung mit Schwefligersäure das Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt und nach Oxydation als arsens. Magnesia-Ammoniak bestimmt. Im Filtrat vom Schwefelarsen wurde mit Aetzbaryt phosphors. und vanadigs. Baryt gefällt. Aus dem Filtrat der Baryt mit Schwefelsäure gefällt und nach dem Eindampfen das zurückbleibende schwefelsaure Alkali gewogen. Der Barytniederschlag wurde mit *starker* Schwefelsäure gekocht, verdünnt und der schwefelsaure Baryt abfiltrirt, im Filtrat nach Weinsäurezusatz, da *nur* dann keine Vanadsäure mitfällt, die Phosphorsäure als Ammon-Magnesia gefällt.

Das Filtrat von der Phosphorsäurebestimmung wurde eingedampft und geglüht der Rückstand entweder in Salzsäure gelöst mit Ammon und Schwefelwasserstoff behandelt und nach zweimaligem Wiederholen dieser Behandlung mit den vanadhaltigen Filtraten, durch Säuren das Vanad als Schwefelvanad gefällt und dies nach langem Glühen an der Luft als Vanadsäure gewogen. Oder die salpetersaure Lösung des Glührückstandes wurde mit Quecksilber und Salpetersäure im Wasserbade erst für sich und dann mit essig. Ammoniak oder Ammoniak zur Trockne gedampft, mit *kochendem* Wasser gewaschen und stark geglüht und die zurückbleibende Vanadsäure gewogen.

Bei einer anderen Analyse wurde das Fluor wie erwähnt ausgetrieben und bestimmt; dann der Rückstand gleich mit Quecksilber und Salpetersäure behandelt, ausgewaschen, und aus dem Filtrat das Quecksilber entfernt und die Alkalien, nach dem Ein-

dampfen mit Schwefelsäure, bestimmt. Darauf wurde der Quecksilber-Niederschlag in Salpetersäure gelöst das Quecksilber und Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Arsen mit Schwefelammonium ausgezogen und dann wie gewöhnlich bestimmt. Das Vanad wurde in den Filtraten wie erwähnt bestimmt.

Ausserdem wurde noch eine besondere Phosphorsäurebestimmung so ausgeführt, dass man die Phosphorsäure mit salpeters. Silber fällte, mit Salzsäure das Silber aus dem Niederschlag entfernte und in der Lösung die Phosphorsäure wie gewöhnlich fällte. Das Filtrat von dem in der Salzlösung durch salpeters. Silber erhaltenen Niederschlag wurde mit Salzsäure vom Silber befreit und das Fluor nach dem Uebersättigen mit kohlens. Natron als Fluorcalcium gefällt.

Um zu sehen ob man es hier mit Doppelsalzen aus Phosphorsäure, Fluor und Natrium zu thuen hat in denen die Phosphorsäure theilweise durch andere Säuren vertreten ist wurden zunächst derartige phosphorsaure Salze darzustellen gesucht. Daher kochte man in einer Platinschale 36 gr. phosphors. Natron 2,1 gr. kieselsäurefreies Fluornatrium mit 200 cc. einer 9 gr. Natron enthaltenden Lösung. Zweitens 36 gr. phosphors. Natron 4,2 gr. Fluornatrium und eben so viel Natronlösung. Drittens eine gesättigte Fluornatriumlösung die 25 gr. Fluornatrium enthielt und 15 gr. phosphors. Natron mit etwas Natronlösung. Aus diesen drei Lösungen, die wenn nöthig vom ungelösten Salz abfiltrirt worden waren, schieden sich Oktaëder ab. Bei der Analyse der Salze wurde die Flussäure durch Schwefelsäure vertrieben, die Phosphorsäure nach Neutralisation als gelbes Silbersalz abgeschieden und wie gewöhnlich weiter behandelt und nach Entfernung des Silbers die Alkalien als schwefels. Salze bestimmt. Fluor konnte als Fluorcalcium für sich bestimmt werden. Die Salze aus Versuch 1 und 2 sind danach: $2(3NaOP_5)+NaFl+38aq$. Aus Versuch 3: $2(3NaOPO_5)+NaFl+44aq$. Die Salze verlieren bei 60^0 schon etwas Wasser. Briegleb's Salz wurde nicht beobachtet.

Das aus der Sodamutterlauge erhaltene Salz entspricht dem Salz aus Versuch 1 und 2 wenn angenommen wird ein Theil der Phosphorsäure sei durch Arsen- (0,49—0.58%) *und Vanad-säure* (0,893—1,06%) *vertreten.*

Dafür spricht, dass dies Salz 6mal umkristallisirt noch vanadhaltig war und die im Versuch 1 und 2 erhaltenen Salze mit vanadsaurem Natron gemischt vanadhaltige Krystalle absetzten, der Verf. nimmt daher die Vanadsäure der Phosphorsäure gleichartig zusammengesetzt VO_5 an und ihr Aequivalent $^5/_3$-mal so gross als nach der Formel VO_3 also statt 92 zu 153,3.

Die ursprünglich in der Muttersauge entstandenen rothen Kri-

stalle wurden zur Analyse über Schwefelsäure getrocknet zur Wasserbestimmung mit dem 5fachen Gewicht Bleioxyd erhitzt. Dann wurden in einer anderen Menge des Salzes wie früher die Alkalien mit Quecksilber und Salpetersäure abgeschieden. Der Quecksilberniederschlag wurde mit 3 Th. kohlens. Natron und 1 Th. Salpeter geglüht und mit Wasser ausgezogen, so dass Fe_2O_3 und kieselς. Thonerde zurück blieben. Dann wurde mit Salzsäure das Eisen und die Thonerde ausgezogen und das Eisen mit Kali gefällt und aus der alkalischen Lösung die Thonerde durch Neutralisation. Der wässerige Auszug der Schmelze wurde nach Entfernung der Kieselsäure durch Abdampfen zur Bestimmung der Arsen- und Vanad-säure wie früher mitgetheilt behandelt.

In einer andren Menge des Salzes wurde Kieselsäure und Fluor durch Eindampfen mit einer ammoniakalischen Zinklösung und Auslösen der Fluorverbindungen getrennt und wie gewöhnlich bestimmt und zwar die Kieselsäure nachdem sie gewogen war und nach dem Behandeln mit Flussäure und des Rückstandes mit Schwefelsäure aus dem Verlust. Endlich wurde in einer besondren Salzmenge durch Oxydation mit Salpetersäure der Schwefel bestimmt. Die Bestimmungen führten zu folgender Formel (im untersuchten Salz muss man einen Theil der Phosphorsäure durch Arsen- (0,34 %) und Vanad-Säuren (1,92 %) ersetzt und Schwefelnatrium, Schwefeleisen und Thonerde als Verunreinigungen annehmen) daher: $2(3NaOPO_5)+NaOSiO_2+NaFl+40aq$. u. (0,73 % S, 0,83 % FeO u. 0,05 Al_2O_3.). Die rothe Farbe des Salzes scheint von Schwefeleisen herzurühren. Künstlich konnte es nicht dargestellt werden. Im Aetznatron besonders dem gefärbten von Schöningen, Schönebeck und einer 3ten unbekannten Quelle fand der Verf. auch Vanadsäure z. B. im schöninger Aetznatron 0,12—0,205 %. Die Farbe desselben kann von etwas Mangan herrühren das in *sehr geringer* Menge im Aetznatron gefunden wurde. Der Verf. vermuthet die Vanadinsäure stamme aus den eisernen Siedekesseln oder dem zur Sodabereitung verwendeten Kalksteine.

Zur Geschichte des Tyrosins.

Von *L. Barth.*

(Sitzungsb. d. Akad. z. Wien, 1865. Bd. 52 u. Ann. Chem. Pharm. 136, 110.)

Das Tyrosin wird sehr allgemein als Aethylamidosalicylsäure betrachtet, da es Abkömmlinge des Phenyls und Acetyls (Vergl. Schmitt u. Nasse, Ann. Chem. Pharm. 133, 211 u. Städeler Ann. Chem. Pharm. 116, 57) so wie Ammoniak zu diesem im

Stande ist. Es musste daher befremden, dass trotzdem eine Synthese des Tyrosins nicht gelang.

Salicylsäure selbst war noch nie aus Tyrosin dargestellt, sondern ihre Anwesenheit blos aus den Zersetzungsproducten erschlossen worden. Es konnte also wünschenswerth erscheinen durch eine neue Zersetzungsweise wirklich Salicylsäure daraus zu erhalten. Das einfachste Mittel hiezu schien die Oxydation durch schmelzendes Kali, das die einmal gebildete Salicylsäure nicht weiter zersetzt. (Sitzb. d. Akad. z. Wien 51, 160.)

Zu diesem Zwecke wurden etwa 2 Loth Tyrosin mit der vierfachen Menge Kalihydrat in der Silberschale verschmolzen, bis das anfangs auftretende starke Schäumen und der bald sich entwickelnde Ammoniakgeruch aufgehört hatten. Sodann wurde mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure übersättigt und die, von Spuren eines harzartigen Körpers, so wie von auskrystallisirtem schwefelsaurem Kali filtrirte Flüssigkeit wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Beim Versetzen mit Schwefelsäure machte sich ein Geruch nach Essigsäure bemerklich. Die ätherischen Auszüge wurden dann destillirt und der Destillationsrückstand in heissem Wasser aufgenommen. Beim Abkühlen krystallisirten schöne lange Prismen aus, die durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Ihre äusseren Eigenschaften stimmten vollkommen mit denjenigen, der *Paraoxybenzoësäure*. Ihr Kupfersalz hat dasselbe Aussehen wie paraoxybenzoësaures Kupfer. Es verlor bei 120^0 getrocknet 24·7 Pct. Krystallwasser und gab beim Glühen eine Menge Kupferoxyd, die 18·4% metallischen Kupfer's entsprach, ber. 18,9%.

Die Säure aus diesem Salz abgeschieden bildet Nadeln, die bei 100^0 matt werden und bei 208—210^0 schmelzen, die in kaltem Wasser schwer löslich, leicht löslich in heissem, in Alkohol und Äther sind, die alkalische Kupferoxydlösung nicht reduciren und mit den kohlensauren Salzen des Cadmiums, des Bleies und Silbers schnell die eigenthümlichen Salze der Paraoxybenzoësäure geben.

Versetzt man ihre Lösung mit überschüssigem Bromwasser, so erhält man eine flockig krystallinische Ausscheidung von dreifach gebromten Phenylalkohol. Die bei 110^0 getrocknete Säure verlor 11·7% (ber. 11,5%) Krystallwasser und besass die Zusammensetzung $G_7H_6O_3 + H_2O$.

Sie zersetzt sich bei der trockenen Destillation theilweise. Die Zersetzungsgleichung des Tyrosins ist also:

$$G_9H_{11}NO_3 + H_2O + O = G_7H_6O_3 + G_2H_4O_2 + NH_3.$$

Die erhaltene Menge Paraoxybenzoësäure entsprach, ziemlich genau dieser Gleichung. Da die Paraoxybenzoësäure mit der Salicylsäure isomer ist, war die bisherige Ansicht über das Tyrosin allerdings die nächstliegende, um so mehr als beide isomere Säuren

mit grösster Leichtigkeit Phenylverbindungen zu liefern im Stande sind. Das was sie noch zu bestätigen schien, die violette Farbenreaction der sulfotyrosinsauren Salze mit Eisenoxydsalzlösungen, ist, wie sich der Verf. überzeugte, auch auf Rechnung der Paraoxybenzoësäure zu schreiben. Stellt man die Piria'sche, von Städeler abgeänderte Tyrosinreaction mit Paraoxybenzoësäure an, so erhält man eine dunkelrothe Farbenerscheinung. Eine weitere Stütze für die frühere Ansicht schien in der zweibasischen Natur des Tyrosins zu liegen, die dasselbe als Derivat einer zweibasischen Säure zeigen musste, und es wäre gegen die jetzt mitgetheilte Auffassung sprechend, wenn die Paraoxybenzoësäure, wie aus den bisherigen Analysen ihrer Salze hervorgeht, einbasisch wäre. Versuche in dieser Richtung angestellt, zeigten aber, dass die Paraoxybenzoësäure wirklich eine zweibasische Säure sei und dass man in der Art wie Piria die neutralen Salze der Salicylsäure dargestellt hat, ziemlich leicht Neutralsalze der Paraoxybenzoësäure $C_7H_4R_2O_3$ erhält daher

$$\underbrace{C_7\left\{\begin{matrix}H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Amidoparaoxybenzoësäure}} \quad \text{und} \quad \underbrace{C_7\left\{\begin{matrix}H_5\\NHC_2H_5\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Tyrosin}}$$

Das, jetzt schon so oft beobachtete Auftreten der Paraoxybenzoësäure beweist ihre Wichtigkeit und aus einer Zusammenstellung der betreffenden Reactionen, lässt sich noch auf einen Zusammenhang des Tyrosins mit der kürzlich von Prof. Hlasiwetz entdeckten Paracumarsäure schliessen.

1. $\underbrace{C_8H_8O_3}_{\text{Anissäure}}+HJ=CH_3J+C_7H_6O_3$ (Saytzeff).
2. $2(\underbrace{C_7\left\{\begin{matrix}H_5\\NH_2\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Paraamidobenzoësäure}})+N_2O_3=H_2O+4N+2(C_7H_6O_3)$ (Fischer).
3. $\underbrace{C_9H_8O_3}_{\text{Paracumarsäure}}+H_2O+O=C_2H_4O_2+C_7H_6O_3$ (Hlasiwetz und Malin).
4. $\underbrace{C_9H_{11}NO_3}_{\text{Tyrosin}}+H_2O+O_2=C_2H_4O_2+NH_3+C_7H_6O_3$ (Barth).
5. $\underbrace{C_{14}H_{16}O_7}_{\text{Carthamin}}+O=2H_2O+2(C_7H_6O_3)$ (Malin).
6. Aus Aloë (vielleicht: $\underbrace{C_{15}H_{16}O_7}_{\text{Aloëresinsäure}}+O=\underbrace{C_7H_8O_2}_{\text{Orcin}}+CO_2+H_2O$ $+C_7H_6O_3$) (Hlasiwetz),
7. Aus Benzoëharz (Hlasiwetz und Barth).
8. Aus Drachenblut (Hlasiwetz und Barth).

Man sieht hieraus, dass das Tyrosin in dem Verhältnisse zur Paracumarsäure steht wie das Alanin zur Acrylsäure. Die nächsten Versuche werden dahin gehen, eine durch Brom oder Jod substituirte Paraoxybenzoësäure zu erhalten, mittelst der dann weiterhin die Synthese des Tyrosins versucht werden kann.

Innsbruck, den 30. Juni 1865.

Ueber eine neue, der Cumarsäure isomere Säure.

Von *H. Hlasiwetz.*

(Sitzungsb. d. Akad. z. Wien 1865. Bd. 52).

Wie der Verf. in einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung gezeigt hat, liefert die Aloë bei der Zersetzung mit Kalihydrat Paraoxybenzoësäure und Orcin. Er hat sich seitdem in Gemeinschaft mit Herrn J. Malin mit Versuchen beschäftigt, die Verbindungen aufzufinden, aus denen diese Zersetzungsprodukte hervorgegangen sein müssen. Das erste derselben nun, die Paraoxybenzoësäure, verdankt seine Entstehung einer, der Cumarsäure isomeren Säure, die Paracumarsäure genannt sein mag. Man gewinnt sie dadurch, dass man die Aloë in etwa dem zweifachen ihres Gewichtes heissen Wassers löst, dann auf das Pfund Aloë 5 Loth Schwefelsäurehydrat zusetzt (das man zuvor mit Wasser verdünnt hat) und das Gemisch in einer Porzellanschale eine Stunde lang im Sieden erhält. Man kann auch vor dem Schwefelsäure-Zusatz mit Bleizucker ein Harz theilweise entfernen. Beim Auskühlen scheidet sich viel Harz aus; die, davon abgegossene und geklärte Flüssigkeit schüttelt man zweimal mit Aether aus, destillirt den Aether ab, und überlässt den Rückstand der Destillation der Krystallisation. Das, mit einem gelben Harz noch stark verunreinigte Rohprodukt reinigt man durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol. Zuletzt löst man in siedendem Wasser, und entfärbt mit Thierkohle.

Die erhaltene Säure scheint in der Aloë, nicht schon gebildet enthalten zu sein. Nicht mit Schwefelsäure behandelte Aloëlösungen geben an Aether nur etwas gelbes Harz ab. Vielleicht ist es ein Glukosid, welches unter dem Einfluss der Schwefelsäure gespalten wird.

Die Paracumarsäure ist farblos, und krystallisirt in glänzenden, spröden oft sichelförmigen und garbenartigen Nadeln; am schnellsten aus einer wässrigen, etwas langsamer, aber schöner aus einer verdünnten alkoholischen Lösung. Kaltes Wasser löst sie wenig, siedendes völlig, am leichtesten warmer Alkohol und Aether. Sie

reagirt stark sauer und ist geschmacklos, schmilzt bei 179 — 180°. Ihre alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgoldbraune Färbung. Sie reducirt auch beim Erwärmen nicht eine Lösung von Silbersalpeter, noch alkalische Kupferoxydlösung, und giebt mit Metallsalzen keine Fällungen.

Die lufttrockne Säure verlor bis auf 130° erhitzt, blos 1 bis 1.5 % Wasser und die Verbr. führte zur Formel $C_9H_8O_3$.

Das *Ammoniumsalz*, $C_9H_7(NH_4)O_3 + H_2O$, krystallisirt in breiten, farblosen Tafeln des monoklinoëdrischen Systems. Das *Cadmiumsalz*. $C_9H_7CdO_3 + 1^1/_2H_2O$ bildet sternförmig gruppirte Nadeln. Das *Kupfersalz*, $C_9H_7CuO_3 + 3H_2O$, bildet aus dem Ammoniaksalz dargestellt grünlich blaue Nadeln. Das *Silbersalz*. $C_9H_7AgO_3 + H_2O$ bildet einen weissen Niederschlag.

Von den Zersetzungsprodukten wurden bis jetzt nur das, durch kochende rauchende Salpetersäure und das beim Schmelzen mit der 3fachen Menge Kali entstehende untersucht. Das erste ist Pikrinsäure, das zweite *Paraoxybenzoësäure*, die mit Schwefelsäure frei gemacht wird und mit Aether ausgezogen.

Die Paracumarsäure steht demnach zur Paraoxybenzoësäure in demselben Verhältniss wie die Cumarsäure zur Salicylsäure.

Früher schon, als die vorliegende Untersuchung begonnen wurde, hatte Herr Prof. Rochleder aus der Aloë eine krystallisirte Säure erhalten, die wie die Verfasser sich überzeugt haben alle die Eigenschaften der Paracumarsäure, und auch ihre Zusammensetzung besitzt. Allein die Säure Rochleder's enthält einen Gehalt von Krystallwasser, der der Formel $C_9H_8O_3.H_2O$ entspricht, der der hier beschriebenen abgeht, selbst wenn sie aus Wasser krystallisirt war.

Uebrigens gab sie mit Salpetersäure oxydirt Pikrinsäure, und mit Kali geschmolzen, Paraoxybenzoësäure. Die Salze dieser Säure entstehen auf demselben Wege mit derselben Leichtigkeit und gleichen den paracumarsauren vollkommen.

Ueber die Methode ihrer Gewinnung theilte Herr Prof. Rochleder Folgendes mit: „Wird Aloë mit ($^1/_{28}$ vom Gewicht) Natronhydrat und Wasser gekocht, bis nach kurzer Zeit das Schäumen aufhört, die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Aether geschüttelt, so färbt sich dieser goldgelb, und nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt eine gelbe Masse zurück, die krystallinisch ist. Sie wird mit Wasser ausgekocht, und durch ein nasses Filter filtrirt. Die aus dem Filtrat erhaltenen Krystalle werden mit Thierkohle bis zur Entfärbung behandelt." Seiner Angabe nach ist jedoch die Ausbeute geringer als nach dem ersteren Verfahren.

Ueber das Phloroglucin.

Von Demselben.

Phloroglucin und Jodwasserstoff. Der Jodwasserstoff v. 1,5 sp. Gw. wirkt in zugeschmolzenen Röhren bei 140° nicht reducirend auf Phloroglucin, sondern entzieht ihm Wasser ,ebenso Chlorwasserstoff.

Es bildet sich eine flockig krystallinische Verbindung, welche auf einem Filter mit warmen Wasser ausgewaschen werden konnte, da sie selbst in siedendem Wasser schwer löslich ist. Von etwas färbender Beimengung und einer Spur allenfalls vorhandenem Phloroglucins wurde sie durch Behandlung mit Aether befreit. Sie bestand aus mikroskopischen, in viel kochendem Alkohol löslichen, in Aether unlöslichen, fast geschmacklosen Schüppchen von neutraler Reaction. Mit Salzsäure war dieselbe in gleicher Art noch leichter rein zu erhalten. Als der Versuch mit Jodwasserstoff und etwas Phosphor bei 200° wiederhohlt wurde, trat dieselbe Zersetzung unter theilweiser Verkohlung ein.

Die Verbindung enthält Krystallwasser, welches bei 120° entweicht, Man fand in zwei Versuchen im Mittel 13.2% u. zeigt die Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_5 + 2H_2O$.

Der Vorgang ist demnach: $\underbrace{2(C_6H_6O_3)}_{\text{Phloroglucin}} = \underbrace{C_{12}H_{10}O_5}_{} + H_2O$.

und die neue Verbindung verhält sich zum Phloroglucin wie ein Aether zu seinem Alkohol.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O}_{\text{Phloroglucin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_5O_2 \\ C_6H_5O_2 \end{matrix}\right\} O}_{\text{neuer Körper.}}$$

Phloroglucin - Chinin. Vermischt man eine nicht zu verdünnte Lösung von Phloroglucin (2 grm. in 10 CC. Wasser) mit einer von schwefelsaurem Chinin (5 grm.), die man mit etwas Schwefelsäure (in 20 CC. Wasser) sauer gemacht hat, so bilden sich in der Flüssigkeit schnell schöne, 2—3 Millim. lange, concentrisch gruppirte Nadeln, die mit kaltem Wasser gewaschen und aus siedendem leicht umkrystallisirt werden können.

Diese leichte Verbindbarkeit des Phloroglucin's mit Chinin ist charakteristisch; es theilt diese Eigenschaft mit dem Orcin und dem Resorcin.

Die Verbindung hat die Formel: $C_{26}H_{30}N_2O_5.SO_3 + 3H_2O$ für schwefels. Orcin-Chinin fand Herr Malin $C_{27}H_{32}N_2O_4.SO_3 2H_2O$.

Ueber die tertiären Alkohole [1].

Von *A. Butlerow.*

(Aus den gelehrten Schriften der Universität Kasan).

Durch die Einwirkung des *Chloracetyls* auf *Zinkäthyl* und des *Chlorbutyryls* auf *Zinkmethyl* hat der Verf. zwei isomere tertiäre Alkohole synthetisch dargestellt, das *Methyl-Diäthyl-Carbinol* und das *Propyl-Dimethyl-Carbinol.* Ebenso liefert die Einwirkung des *Chlorbutyryls* auf *Zinkäthyl* den tertiären Alkohol *Propyl-Diäthyl-Carbinol.* Die Synthese dieser Körper führt naturgemäss zu den rationellen Formeln:

$$\left.\begin{matrix} C(C_2H_5)_3 \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C(C_3H_7)(CH_3)_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad \left.\begin{matrix} C(C_3H_7)(C_2H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Bei der Einwirkung des *Chlorbenzoyls* auf *Zinkmethyl* wurde nichts von dem gewünschten tertiären Alkohol erhalten, sondern wie es scheint, nur Methyl-Benzoyl-Aceton.

Lässt man die oben genannten Körper einwirken, so erhält man nach Belieben, Acetone oder tertiäre Alkohole, je nachdem man die Produkte der Einwirkung sofort oder nach einiger Zeit mit Wasser behandelt. Im ersteren Falle entstehen: $CO(CH_3)_2$, das gewöhnliche Aceton. $CO(CH_3)(C_2H_5)$ das schon von *Freund* dargestellt, mit Natriumbisulfit leicht verbindbare Aethylaceton; $CO(C_3H_7)(CH_3)$ Sdp. 95°, mit Natriumbisulfit verbindbar; $CO(C_3H_7)(C_2H_5)$ Sdp. 115°. (Verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit.)

Um die homologen tertiären Alkohole darzustellen, verfuhr der Verf. auf die schon früher ausführlich beschriebene Weise. (Zeitsch. f. Ch. und Ph. 1864, 387). Bei vorsichtiger Operation erhält man klare, fast farblose Flüssigkeiten. Ueberlässt man dieselben sich selbst, so tritt bei dem Gemenge von Chloracetyl und Zinkmethyl schon nach einigen Stunden, unter Wärmeentwickelung, eine neue Reaktion ein, nach deren Beendigung Alles zu den früher (a. a. O.) beschriebenen Krystallen erstarrt. Bei den Gemengen von Chloracetyl und Zinkäthyl, sowie von Chlorbutyryl und Zink-äthyl oder -methyl tritt die zweite Reaktion erst nach einigen Tagen ein. Krystalle konnten jedoch in diesen Fällen nicht erhalten werden, die Verbindungen wurden nur zähe wie Terpentin. Ueberschreitet man bei diesen Reactionen das Verhältniss von 1 Molek. Chlorid auf 2 Mal Zinkradikal, so treten neue, nicht weiter untersuchte Zersetzungen ein.

Nach beendeter Zersetzung wurden die dicken Massen noch einige Zeit im Wasserbade erwärmt und dann mit Wasser zerlegt, wobei unter lebhafter Gasentwickelung (CH_4, C_2H_6) sich Zinkoxyd abschied. Das meiste von Letzterem wurde in HCl gelöst, und

1) C = 12; O = 16.

die Flüssigkeit mit dem darauf schwimmenden Oele so lange destillirt, bis nur Wasser überging. Aus dem Destillate wurde aller Alkohol durch Pottasche abgeschieden, zur Entfernung etwa beigemengten Acetons mit conc. Natriumbisulfit geschüttelt, über geglühter Pottasche entwässert und dann fraktionnirt. — Die bei der ersten Einwirkung zunächst entstehenden zähen Massen sind offenbar die Analogen der früher (a. a. O. S. 388) beschriebenen Krystalle $C_2H_3O.Cl + 2Zn(CH_3)_2$. Wird die ursprüngliche Verbindung gleich mit Wasser behandelt, so wird das *Chlor* im Säurechlorid gegen das Alkoholradikal ausgetauscht und man erhält ein Aceton. Nach einiger Zeit tritt aber in der Verbindung eine Umlagerung der Atome ein, der *Sauerstoff* des Säurechlorids wird gegen das Alkoholradikal ausgetauscht und man erhält nun den tertiären Alkohol.

Das *Methyl-Diäthyl-Carbinol* $C_6H_{14}O$, durch Einwirkung von $C_2H_3O.Cl$ auf $Zn(C_2H_5)_2$ erhalten, siedet grösstentheils zwischen 119° und 121° (Gef. C = 70,02, H = 13,41; ber.: C = 70,58, H = 13,72). — Das *Propyl-Dimethyl-Carbinol* $C_6H_{14}O$ (aus $C_4H_7O.Cl$ und $Zn(CH_3)_2$) zwischen 114° und 117° (Analyse: C = 70,0—70,2, H = 13,02—13,38). Das *Propyl-Diäthyl-Carbinol* $C_8H_{18}O$ (aus C_4H_7OCl und $Zn(C_2H_5)_2$) zwischen 145° und 155°, schien sich aber dabei etwas zu zersetzen und wurde daher bei 1 Centim. Druck rektificirt. (Gef. C = 73,0—72,83, H = 14,26—14,27, ber.: C = 73,84, H = 13,84).

Alle diese Alkohole stimmen in ihren äusseren Eigenschaften mit dem tertiären Butylalkohol (Trimethyl-Carbinol) überein. Es sind farblose, etwas dickliche Flüssigkeiten, theilweise in Wasser löslich und specifisch leichter als dieses. Der Pseudo-Oktylalkol war am wenigsten löslich. Sie besitzen alle einen alkohol- und zugleich kampfer-artigen Geruch. Sie verbrennen mit heller Flamme. Der Geruch des Pseudo-Oktylalkohols ist aromatischer und durchdringender als derjenigen der beiden anderen Alkohole. Er besitzt aber eine geringere Beweglichkeit als die beiden Letzteren. Vom Trimethyl-Carbinol unterscheiden sich diese 3 Alkohole aber dadurch, dass sie selbst in einem Kältegemisch von Kochsalz und Schnee nicht erstarren.

Phosphorsuperchlorid wirkte auf die Alkohole sehr heftig und unter beträchtlicher HCl-Entwickelung ein. Nach gehöriger Reinigung wurden eigenthümlich, etwa wie Aethylenchlorid und Steinöl, riechende Chloride erhalten. Sie waren sämmtlich specifisch leichter als Wasser und zersetzten sich zum grossen Theil bei der Destillation. Ein constanter Siedepunkt konnte hierbei nicht beobachtet werden. Vom Methyl-Diäthyl-Carbinolchlorid ging das meiste bei 110° über (Gef. 29,16 und 29,37% Cl. Ber. = 29,46% Cl), vom isomeren Propyl-Dimethyl-Carbinolchlorid gegen 100° (Gef.

Cl=29,26 und 29,49) und vom Propyl-Diäthyl-Carbinolchlorid gegen 155° (Gef. Cl=24,43 und 24,68 ber. Cl=23,9).

Die *Siedepunkte* der tertiären Alkohole stimmen mit den von Kolbe (Ann. Ch- Pharm. 132,111) dafür gegebenen Regeln nicht überein. Für das Trimethyl-Carbinol berechnet sich z. B. der Siedepunkt nach der Gleichung 65+3.5=80°.

Die Strucktufformeln anlangend, bemerkt der Verf., dass es gegen die strenge Consequenz derselben verstösst, wenn *Crum-Brown* (On the theory of isomeric compounds) nur *einen* Kohlenwasserstoff C_4H_{10} für möglich hält. Dass es zwei isomere C_4H_{10} geben kann, hat der Verf. schon früher (Zeitsch. f. Ch. u. Ph. 1864, 529) hervorgehoben. Ebenso ergaben sich nicht blos 2 Strucktufformeln für C_4H_9Cl, wie Crum-Brown meint, sondern 4, für $C_5H_{11}Cl$ viel mehr als blos drei u. s. w.

$$C_4H_9Cl = \left\{\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right. \quad \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CHCl \\ CH_2 \\ CH_3 \end{matrix}\right. \quad CH\left\{\begin{matrix} C_2H_2Cl \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right. \quad CCl\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$$

Auch die Ansicht Schorlemmer's, dass es keine isomeren Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} geben könne, scheint dem Verf. nicht gerechtfertigt. Warum sollten z. B. aus normalem *Chlorbutyl* C_4H_9Cl und dem tertiären *Chlorbutyl* nicht 2 Isomere C_4H_{10} entstehen können? Nach der Entdeckung der Isobuttersäure erscheint die Isomerie selbst der primären Alkohole nicht mehr unmöglich. Die interessanten Beobachtungen Schorlemmer's widersprechen nicht dem Principe der chemischen Strucktur. Nach Letzterer kann die Isomerie der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2} erst beim vierten Gliede C_4H_{10} beginnen und *alle Körper* C_nH_{2n+2} werden identisch sein, sobald sie normale Radikale enthalten, d. h. Radicale von der Form $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ (CH_2)_n \end{matrix}\right.$. Daher sind *Aethyl-Amyl* und *Heptyl-Hydrür* dentisch, ebenso *Amyl* und *Dekatyl-Hydrür* u. s. w.

$$\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ (CH_2)_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right. = \underset{\text{Aethyl-Amyl}}{\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ (CH_2)_4 \end{matrix}\right.} = \underset{\text{Heptyl-Hydrür}}{\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ (CH_2)_6 \end{matrix}\right. + H}$$

Da aber das normale *Butyl-Hydrür* $\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ (CH_2)_3 \end{matrix}\right. + H$ ist, und das *tertiäre* $CH\left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\right.$, so müssen diese beiden Körper isomer sein und es wäre unvorsichtig, wollte man schon jetzt die Allgemeinheit der Schlüsse Schorlemmer's zugeben.

Oxydation der tertiären Alkohole, 1) *Trimethyl-Carbinol.* Es wurde

hierzu ein Gemenge von 1 Thl. Schwefelsäure, 3 Thl. Kalium-Bichromat, und 2 Thl. Wasser angewendet. Bei einer stärkeren Verdünnung der Schwefelsäure (6 Thl. H_2O) war die Reaktion weniger heftig, die Oxydationsproducte blieben aber dieselben. Das Trimethyl-Carbinol wurde schon unterhalb der Siedehitze angegriffen, die Oxydation verlief ziemlich lebhaft. Nach einstündigem Erwärmen wurde die Flüssigkeit destillirt, wobei anfangs wenig einer ätherischen Flüssigkeit und dann eine saure, entschieden nach Essigsäure riechende Flüssigkeit überging. Während der ganzen Reaktion entwich aus dem auf den Kolben aufgesetzten umgekehrten Kühler etwas Kohlensäure und ein brennbares, mit Brom verbindbares Gas, wahrscheinlich *Isobutylen* $C\begin{cases}CH_3\\(CH_2)_2\end{cases}$. Die Zusammensetzung dieses Gases ergab sich aus seiner Analyse, und derjenigen seiner Bromverbindung. Die ätherische Flüssigkeit bestand aus unverändertem Trimethyl-Carbinol und *Aceton*, welches entweder bei der Oxydation entstanden, oder, trotz aller Reinigung, noch im angewandten Trimethyl-Carbinol enthalten war. Jedenfalls beweist die geringe Menge der aufgetretenen Kohlensäure, Butylen und Aceton, dass diese Körper nur Produkte einer sekundären Oxydation sind.

Die saure Flüssigkeit wurde destillirt mit Soda neutralisirt, eingedampft und nach dem Ansäuern durch Salpetersäure, mit Silberlösung gefällt. Der Niederschlag wurde theils sofort, theils erst nach dem Umkrystallisiren aus Wasser analysirt. Die meisten Silbersalze schwärzten sich sehr stark im kochenden Wasser, enthielten also offenbar *Ameisensäure*. Aus der wässrigen Lösung krystallisirten die Silbersalze in kleinen, nadelförmigen glanzlosen Krystallen, waren also offenbar nicht reines essigsaures Salz.

Analysen; 1) und 4) nicht umkrystallisirt, 2) und 3) umkrystallisirt.

	1.	2.	3.	4.	Berechnet für $C_{2\frac{1}{2}}H_4AgO_2$
C	16,93	17,43			17,24
H	2,41	2,53			2,30
Ag	62,08	62,59	62,81	64,04	62,64

Die Salze waren daher Gemenge von *essigsaurem und propionsaurem Silber.*

2) *Methyl-Diäthyl-Carbinol und Propyl-Diemthyl-Carbinol.* Der Versuch wurde in derselben Weise angestellt, wie oben nur betrug das zugesetzte Wasser 4 Thl. Die Reaction verlief bei beiden Isomeren ganz analog. Während derselben entwich etwas CO_2, und eine bei 60—70° siedende und mit Brom verbindbare Flüssigkeit (Hexylen?). Bildung ätherischer Producte wurde nicht beobachtet. Die sauren Destillate wurden wie früher behandelt,

nur die Fällungen partiell ausgeführt. Mit jedem Destillate wurden 3 Fällungen dargestellt und diese aus siedendem Wasser umkrystallisirt. — Da sie sich hierbei kaum schwärzten, enthielten sie keine Ameisensäure. Die erste Fällung aus dem Methyl-Diäthyl-Carbinol lieferte beim Umkrystallisiren die charakterischen Krystalle des *essigsauren Silbers.* Alle 3 Fällungen aus dem Propyl-Dimethyl-Carbinol krystallisirten aber in kleinen, völlig glanzlosen, moosähnlich gruppirten Nadeln. — Alle 3 Fällungen aus dem Methyl-Diäthyl-Carbinol zeigten übereinstimmend die Zusammensetzung des essigsauren Silbers, während die 3 Fällungen aus dem Propyl-Dimethyl-Carbinol in ihrer Zusammensetzung schwankten;

	1. Fällung	2. Fällung	3. Fällung (umkryst.)	$C_2H_3AgO_2$	$C_3H_5AgO_2$
C			15,37	14,37	19,89
H			2,13	1,80	2,76
Ag	61,59	62,09	63,18	64,67	59,66

Sie bestanden daher aus *essigsaurem* und *propionsaurem Silber.* Das völlig verschiedene Verhalten der beiden tertiären Alkohole bei der Oxydation giebt einen schlagenden Beweis für ihre Isomerie. Sehr auffallend ist, dass das *Propyl-Dimethyl-Carbinol* dieselben Oxydationsproduckte liefert, wie das *Trimethyl-Carbinol.*

Ueber gechlorten Methyläther.

Von Demselben.

Schon früher (Zeitsch. f. Ch. u. Ph. 1862, 297 und 1863, 384) hat der Verf. die Vermuthung ausgesprochen, dass bei der Einwirkung von Zinkradicalen auf gechlorten Methyläther und überhaupt in analogen Fällen, wahre Synthesen möglich sein mussten. Viele Thatsachen, namentlich die Versuche von Lieben und Bauer, haben diese Vermuthung bestätigt. Die Einwirkung des *Zinkäthyls* auf *Dichlor-Aether* lieferte den Butyl- oder Isobutyläther $C_8H_{18}O$. Beim Behandeln des Dichloräthers mit Natriumalkoholat entstand Diäthyl-Diäthylenäther:

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_4 \\ C_2H_4 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \\ O \end{matrix} \quad \text{wo} \quad C_2H_4 = \left\{\begin{matrix} CH_3 \\ CH \end{matrix}\right.$$

Da man sich aber im Dichloräther das Chlor in der verschiedensten Weise gelagert denken kann, so lässt sich über die Natur des entstehenden Productes a priori wenig entscheiden. Da sich dergleichen Schwierigkeiten beim gechlorten Methyläther nicht bieten, so versuchte der Verf. die Darstellung des Letzteren, konnte aber nach der Vorschrift Regnault's, keine reinen Verbindungen erhalten. Der Siedepunkt des Produktes stieg von 50°– 145°, ohne

bei irgend einer Temperatur längere Zeit stationär zu bleiben. Beim Fraktionniren verhielten sich die Produkte nicht anders. Die bei 105° übergehende Portion entsprach im Chlorgehalt allerdings der Formel $C_2H_4Cl_2O$, sie betrug aber nur einen sehr kleinen Bruchtheil der ganzen Menge.

Alle Portionen des gechlorten Methyläthers zersetzten sich beim Kochen mit Wasser mehr oder minder schnell. Es bildete sich dabei HCl und *Dioxymethylen* (an der äusserst empfindlichen Barytreaktion erkennbar):

$$\left.\begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2Cl \end{matrix}\right\} O + H_2O = \left.\begin{matrix} CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\right\} O + 2HCl.$$

Die Menge des gebildeten Dioxymethylens entsprach nicht genau dieser Formel, die quantitative Bestimmung dieses Körpers lässt sich in der Weise ausführen, dass man die erhaltene wässrige Lösung mit kohlensaurem Calcium neutralisirt und bis zur Trockne abdestillirt. Das Destillat verdunstet man, nach dem Zusatz von Ammoniak, wobei reines *Hexamethylenamin* zurückbleibt. —

Neben Dioxymethylen bildete sich bei der Zersetzung der gechlorten Methyläther durch Wasser, *Ameisensäure* (aus $C_2H_2Cl_4O$?) und in einigen Fällen auch Holzgeist. —

Ueber die Zirkonerde.

Von *Th. Hjortdahl.*

(Compt. rend. 61, 175 u. 213.)

Die angewandte Zirkonerde war nach dem Verfahren von Marignac (Jahresb. 1860, 135), durch Behandeln des Zirkons mit Fluorwasserstoff- Fluorkalium dargestellt. Das erhaltene Gemenge von Fluorsilicium- und Fluorzirkon- Kalium wurde mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt, zur Trockne verdampft und dann mit Wasser ausgekocht, Beim Erkalten der filtrirten Lösung krystallisirte die sehr wenig lösliche schwefelsaure Zirkonerde. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurde dieselbe rein und eisenfrei erhalten. Geglüht und durch Ammoniak zerlegt hinterliess sie reine Zirkonerde.

Die Zirkonerde zeigt im Allgemeinen nur wenig Verwandtschaft zu Basen. Versuche durch Glühen von Zirkonerde oder Zirkonerde-Natron mit flüchtigen Metallchloriden Verbindungen darzustellen, blieben erfolglos.

Glüht man Zirkonerde mit Soda, so werden je nach der Temperatur und der Versuchsdauer verschiedene Mengen Kohlensäure entwickelt und die beim Behandeln der geglühten Masse, mit Was-

ser entstehenden Verbindungen, sind verschieden, je nach der Quantität der entwichenen Kohlensäure [1]).

Erhitzt man äquivalente Mengen Soda und Zirkonerde, so wird sehr leicht die Verbindung $NaO.ZrO_2$ als ein krystallinisches, das Wasser sehr langsam anziehendes Salz erhalten. Uebergiesst man dasselbe mit Wasser, so tritt erst nach einiger Zeit eine alkoholische Reaktion ein und es scheidet sich amorphe Zirkonerde ab. (0,391 Zr. Zirkonerde mit 0,313 Gr. Soda gemengt, verloren nach 9 stündigem Dunkelrothglühen 0,131 Gr. CO_2 und gaben mit Wasser 0,3871 Gr. völlig amorphe Zirkonerde.

Glüht man Zirkonerde mit einem Ueberschuss an Soda bei sehr hoher Temperatur, so wird eine der Formel $2NaO.ZrO_2$ entsprechende Menge CO_2 ausgetrieben. Behandelt man die geschmolzene Masse mit Wasser, so zersetzt sie sich, unter Abscheidung gut krystallisirter hexagonaler Blättchen, die 17,04% HO und 80,60% ZrO_2 enthielten.

Ein Gemenge von 0,886 Gr. ZrO_2 und 3,7545 Gr. $NaO.CO^2$ wurde einer stets steigenden Glühhitze ausgesetzt und alle halbe Stunde der Gewichtsverlust bestimmt. Das Glühen bei jedem Hitzgrad wurde bis zum constanten Gewicht fortgesetzt und der Glühverlust der Soda für sich in Abrechnung gebracht.

Temperatur.	Versuchsdauer.	1 Aeq. ZrO_2 treibt Aeq. CO_2 aus:
Dunkelrothgluht.	23 Stunden.	1,20
Hellroth „	$5^1/_2$ „	1,41
Gelb „	$5^1/_2$ „	1,45
Weiss „	6 „	1,92.

Um einige natürlich vorkommende Silico-Zirkonate künstlich nachzubilden, stellte der Verf. Versuche mit Gemengen von Kieselerde und Zirkonerde oder auch mit dem Minerale Zirkon an. Er beobachtete aber, dass in diesen Fällen *nur die Zirkonerde* Verbindungen eingeht, und es gelang ihm auf diese Weise einige Zirkonverbindungen krystallisirt darzustellen. Schmilzt man Zirkon mit einem Ueberschuss an *Soda* zusammen und behandelt dann die Masse mit durch HCl angesäuertem Wasser, so scheidet sich das schon von Scheerer beobachtete zirkonsaure Natron aus. Es ist ein krystallinisches, aus hexagonalen Tafeln bestehendes, Pulver. Zuweilen sind die Krystalle an einander geheftet und bilden dann dem Klinochlor vollkommen ähnliche Prismen. Die Analyse führte zur Formel $NaO.8ZrO_2 + 12HO$. Dieses Salz ist identisch mit dem oben beschriebenen, 80,6% ZrO_2 enthaltenden Verbindung.

1) Die *Thorerde* verbindet sich *nicht* mit Basen, 0,3585 Gr. Thorerde 2 Stunden lang mit 1,533 Gr. Soda geglüht, verloren 0,047 Gr. oder 3,05%. Aber die angewandte Soda für sich so stark geglüht, verlor 2,94% ihres Gewichtes.

Der Ueberschuss an ZrO_2 im letzteren Fall erklärt sich durch die Schwierigkeit die reinen Krystalle auszulesen.

Zirkon oder ein entsprechendes Gemenge von SiO_2 und ZrO_2 werden durch Chlorcalcium und Chlormagnesium sehr lebhaft angegriffen. Man erhält hrystallisirte, kieselsäurefreie Zirkonate.

Um *zirkonsauren Kalk* zu erhalten glüht man ein Gemenge von SiO_2 und ZrO_2 mit überschüssigem CaCl 5 bis 6 Stunden lang bei Hellrothgluht. Man behandelt dann die Masse mit durch HCl angesäuertem Wasser, wobei sich flockige SiO_2 und ein krystallinisches, sehr glänzendes Pulver von zirkonsaurem Kalk abscheidet. Wegen stets beigemengter amorpher Zirkonerde, stimmten die Analysen nicht ganz überein, doch scheint die Verbindung ein saures Salz zu sein.

Um *zirkonsaure Magnesia* zu bereiten, erhitzt man in einem Platintiegel, auf dessen Boden sich Salmiak befindet, ein Gemenge von SiO_2,ZrO_2 und überschüssigem MgCl. Man bringt den Tiegel rasch zum Weissglühen und erhält ihn, zur Verflüchtigung des Chlorids, eine Stunde lang bei dieser Temperatur. Dann wird die Masse wie oben behandelt, wobei sich ein krystallinisches Pulver von Zirkonat, gemengt mit Periklas (MgO) abscheidet. Die Bildung des Periklases konnte nie vermieden werden. Er wird in sehr scharfen, messbaren Oktaëdern erhalten. Die Hauptmenge desselben befindet sich an den Wandungen des Tiegels, je länger aber die Operation gedauert hat, desto mehr ist davon mit den Krystallen der zirkonsauren Magnesia gemengt.

Der meiste Periklas entsteht offenbar *nach* der Bildung des Zirkonats, einiger bildet sich aber auch gleichzeitig. Seine stete Gegenwart verhinderte die Analyse der zirkonsauren Magnesia. Die Krystalle der Letzteren scheinen einem geraden rhombischen Prisma anzugehören (Beobachtete Seiten: m, h^1, g^1, a^1, e^1, $b^{1/2}$, $a^1 a^1 = 106{,}5^0$; $h^1 g^1 =$ ungefähr 90^0). Die Fläche h^1 ist vorherrschend, sie ist parallel a^1 gestreift.

Notizen aus dem Universitäts-Laboratorium Zürichs.

1) Ueber Mercaptoglycolsäure und Sulfidiglycolsäure.

Von *J. Wislicenus.*

In einer Reihe von Publikationen habe ich nachzuweisen versucht, dass die sogenannten Oxysäuren gleichzeitig auch Alkohole sind; ausser dem gewöhnlichen durch Metalle leicht substituirbaren Säurewasserstoff, welcher durch die Vermittlung von Sauerstoff an Karbonyl gebunden ist, enthalten sie noch ein oder mehrere an-

dere Wasserstoffatome, die durch je ein Atom Sauerstoff mit Kohlenwasserstoffradicalen in Verbindung stehen und sich wie der sogenannte extraradicale Wasserstoff ächter Alkohole verhalten. Es liegt auf der Hand, dass, die Richtigkeit dieser Anschauung vorausgesetzt, diese Alkoholwasserstoffatome wie beim Mercaptan durch Metalle leicht substituirbar werden müssen, sobald der ihre Bindung vermittelnde Sauerstoff durch Schwefel ersetzt wird, dass also die Monosulfoglycolsäure und Monosulfoäpfelsäure von Carius [1]) und die Monosulfomilchsäure von Schacht [2]) in ihrem Verhalten die Eigenschaften ächter Mercaptane zeigen müssen. Zum Theil ist diese Vermuthung schon durch die Ergebnisse der citirten Untersuchungen bestätigt, indem Carius, die „Monosulfoglycolsäure" in Schwefelessigsäure, die „Monosulfoäpfelsäure" in Bernsteinschwefelsäure und Schacht die „Monosulfomilchsäure" wahrscheinlich in Propionschwefelsäure verwandelten, entsprechend der Darstellung der äthylschwefligen Säure durch Oxydation des Mercaptan.

Es war zur Bestätigung meiner Anschauungsweise nur noch der Nachweis zu führen, dass sich jene Monosulfosäuren auch darin wie Mercaptane verhalten, dass sie jenes durch die Vermittlung von Schwefel an das Kohlenwasserstoffradical gebundene Wasserstoffatom gegen Metalle, namentlich gegen Quecksilber, leicht austauschen. In der That hat sich jener Nachweis ohne jede Schwierigkeit zunächst für die „*Monosulfoglycolsäure*", mit welcher ich mich zuförderst allein beschäftigte, führen lassen, so dass ich vorläufig eine ausführlichere Abhandlung mir vorbehaltend, folgende Resultate mitzutheilen im Stande bin [3]).

Wenn man eine Lösung des Aethyläthers der „Monosulfoglycolsäure" welcher ich bei der etwas verwirrten Nomenclatur organischer Schwefelverbingungen den ihren Eigenschaften durchaus gerecht werdenden Namen „Mercaptoglycolsäure" zu geben vorschlage, mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberdichlorür (Sublimat) versetzt, so entsteht sofort ein voluminöser schneeweisser Niederschlag, der sich beim Umschütteln wieder löst, bei längerem Zusatze des Quecksilbersalzes indessen stationär wird. Nach längerem Stehen zieht er sich zu einer dichteren krystallinischen Masse zusammen, die sich sogar in kochendem Alkohol schwer löst, beim Erkalten aber in prachtvoll seidenglänzenden platten Nadeln krystallisirt. Die Bestimmung des Gehaltes von Kohlenstoff, Wasser-

1) Ann. Chem. Pharm. 124, 43. und ebenda. 129, 6.

2) ebenda. 129, 1.

3) Bereits in der Sitzung der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft.

stoff, Schwefel, Quecksilber und Chlor ergab Zahlen, welche genau zu der Formel $C_4H_7HgClSO_2$ stimmten.

Dieses *Aethyl-Chlorhydrargomercaptoglycolat*

$$\left.\begin{array}{l}(HgCl)' \\ (CH_2\end{array}\right\}S \quad \left.\begin{array}{l}(CO \\ C_2H_5\end{array}\right\}O$$

ist das Analogon des von Debus entdeckten Chlorhydrargoäthylmercaptans [1])

$$\left.\begin{array}{l}(HgCl)' \\ C_2H_5\end{array}\right\}S,$$

welches sich bei der Vermischung von Mercaptan mit einer alkoholischen Sublimatlösung als selbst in kochendem Alkohol höchst schwierig lösender Niederschlag ausscheidet.

Wird das *Aethyl-Chlorhydrargomercaptoglycolat* mit einer alkoholischen Lösung von einem Molecul Aethylmercaptoglycolat übergossen, so löst es sich, namentlich beim Erwärmen, leicht auf. Beim Erkalten der concentrirten Lösung scheiden sich dann zolllange, haardünne biegsame Krystalle aus, welche sich in kochendem Alkohol in jedem Verhältnisse lösen. Ihre Analyse ergab der Formel $C_8H_{14}HgS_2O_4$ sehr gut entsprechende Zahlen. Dieselben sind also das *Diäthyl-Hydrargodimercaptoglycolat*

$$S\left\{\begin{array}{l}\quad Hg \\ CH_2 \quad CH_2\end{array}\right\}S \qquad O\left\{\begin{array}{l}CO \quad CO \\ C_2H_5 \; C_2H_5\end{array}\right\}O$$

und entsprechen dem gewöhnlichen Hydrargomercaptan

$$\left.\begin{array}{r}Hg \\ 2C_2H_5\end{array}\right\}S_2,$$

welches ebenfalls, wenn auch nur in geringerer Menge, aus dem Chlorhydrargomercaptan durch die Einwirkung einer warmen alkoholischen Lösung von Mercaptan erhalten werden kann.

Das Diäthyl-Hydrargodimercaptoglycolat schmilzt bei 56,5°, wird durch Schwefelwasserstoff leicht unter Abscheidung von HgS zu Mercaptoglycolsäureäther, und entsteht nach der Gleichung

$$\left.\begin{array}{l}H \\ (CH_2\end{array}\right\}S \left.\begin{array}{l}(CO \\ C_2H_5\end{array}\right\}O + \left.\begin{array}{l}ClHg \\ (CH_2\end{array}\right\}S \left.\begin{array}{l}(CO \\ C_2H_5\end{array}\right\}O = HCl + S\left\{\begin{array}{l}\quad Hg \\ CH_2 \quad CH_2\end{array}\right\}S \; O\left\{\begin{array}{l}CO \quad CO \\ C_2H_5 \; C_2H_5\end{array}\right\}O$$

---

1) In vielen auch neuen Lehrbüchern wird fälschlich angegeben, Sublimat fälle aus einer alhoholischen Mercaptanlösung Quecksilbermercaptan $\left.\begin{array}{r}Hg \\ 2C_2H_5\end{array}\right\}S$.

Anstatt den Mercaptoglycolsäureäther nach der umständlichen, und wenig Ausbeute gebenden Methode von Carius darzustellen, wandte ich, von demselben grössere Quantitäten nöthig habend, ein etwas modificirtes Verfahren an. Ich liess Aethyl-Monochloracetat auf eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat einwirken, schied nach beendeter Reduction aus dem alkoholischen Filtrat das ätherische Product durch Wasser aus, löste es von Neuem in Alkohol und fällte mit alkoholischer Sublimatlösung das Aethyl-Chlorhydrargomercaptoglycolat aus. Die Ausbeute an diesem Körper war sehr verschieden, manchmal höchst gering. In solchen Fällen liess das alkoholische Filtrat mit Wasser versetzt ein gelbes stinkendes Oel fallen, welches fast ohne Zersetzung destillirbar war. Durch oftmalige fractionirte Destillation erhielt ich als Hauptmenge ein bei constant 267—268° (corrig.) siedendes gelbliches Oel von schwachem, lange haftendem unangenehmen Geruche und der Zusammensetzung $C_8H_{14}SO_4$, den Diäthyläther der zweibasischen *Sulfidiglycolsäure*, welcher sich zum Aether der Mercaptoglycolsäure verhält wie Diäthylsulfid zum Aethylmercaptan:

$$\left.\begin{matrix} H \\ CH_2 \end{matrix}\right\} S \quad \left.\begin{matrix} CO \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O \qquad\qquad O\left\{\begin{matrix} CH_2 \quad CH_2 \\ CO \quad CO \\ C_2H_5 \quad C_2H_5 \end{matrix}\right\}O \;\; (S \text{ über } CH_2, CH_2)$$

Aethylmercaptoglycolat Diäthyl-Sulfidiglycolat

$$\left.\begin{matrix} H \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} S \qquad\qquad \overbrace{C_2H_5 \quad C_2H_5}^{S}$$

Wird dieser Aether mit alkoholischer Lösung von Kaliumhydrat vermischt, so erstarrt die gange Masse nach kurzer Zeit unter Erwärmung krystallinisch. Es scheidet sich dabei das Kaliumsalz der Sulfidiglycolsäure aus, welches aus kochendem starkem Alkohol in zolllangen farblosen dünnen Nadeln krystallisirt erhalten werden kann. Die Analyse ergab dafür die Formel $C_4H_4K_2SO_4 + H_2O$. Die Lösung dieses *Dikalium-Sulphiglycolates* wurde durch Baryum-, Calcium- und Magniumsalze nicht, wohl aber durch Bleiacetat und Silbernitrat weiss gefällt. Dem Silbersalz kommt die Formel $C_4H_4Ag_2SO_4$ zu. Aus dem Bleisalze wurde, als es in Wasser suspendirt war, durch Ueberführung des Bleies in Schwefelblei vermittels Schwefelwasserstoff die Sulfidiglycolsäure $C_4H_6SO_4$, nach dem Verdunsten ihrer Lösung in blättrigen, leicht löslichen, starksauren Krystallen erhalten, deren Schmelzpunkt bei 126° liegt.

Es sei nur in aller Kürze noch angeführt, dass ich die Entstehung dieser Säure, welche man aus zwei Moleculen Mercaptoglycolsäure durch Verlust von H_2S gebildet ansehen kann, durch besondere Versuche Schritt für Schritt verfolgt habe.

Aethyl-Mercaptoglycolat giebt, mit einer alkoholischen, von Schwefelwasserstoff völlig befreiten Lösung unter Entwicklung von H_2S zunächst eine gewisse Quantität Aethyl-Kaliummercaptoglycolat

$$\left.\begin{matrix} H \\ \left(\begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}\right. \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ \\ O \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ K \end{matrix}\right\} S = \left.\begin{matrix} K \\ \left(\begin{matrix} CH_2 \\ CO \end{matrix}\right. \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} S \\ \\ O \end{matrix} + \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} S$$

aus welchem Aethylmonochloracetat Kaliumchlorür abscheidet, indem gleichzeitig der Aether der Sulfidiglycolsäure entsteht. Die quantitative Ausdehnung der ersten Umsetzung ist von den Massenverhältnissen höchst abhängig. Meine Beobachtungen darüber, so wie den Nachweiss eines völligen Parallelismus im Verhalten des Aethylmercaptans werde ich, nebst ausführlicheren Angaben über die im Vorstehenden besprochenen Körper, demnächst zur Mittheilung bringen. Es ist übrigens ersichtlich, dass meine Sulfidiglycolsäure derselbe Körper ist, welchen E. Schultze (diese Zeitschrift Heft 3, 73) als Monosulfacetsäure beschreibt, über deren eigentliche Constitution er aber in Zweifel geblieben zu sein scheint. Da ich schon vor einem Jahre bei Gelegenheit der Versammlung der schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft in Zürich die wesentlichsten Resultate vorstehender Mittheilung bekannt gemacht habe, so glaube ich berechtigt zu sein, dieselben hiermit zu allgemeinerer Kenntniss zu bringen.

Den 25. Juli 1865.

---

2) Ueber die Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitroprussidnatrium.

Von Dr. *W. Weith.*

Eine wässrige Lösung von Nitroprussidnatrium wird von Natriumamalgam leicht verändert. Hält man sie durch Essigsäure stets sauer, so nimmt sie unter Trübung eine gelbgrüne Farbe an; nach beendigter Einwirkung setzt sich ein blauer Niederschlag zu Boden, während sich die Flüssigkeit mit rein gelber Farbe klärt. Lässt man die Reaktion dagegen in alkalischer Lösung vor sich gehen, so färbt sich dieselbe zuerst dunkelgrün, später aber goldgelb und gleichzeitig scheidet sich Eisenoxydhydrat aus. Bei nachherigem Uebersättigen mit Essigsäure und Eindampfen erhält man gleichfalls einen blauen, in reinem Wasser löslichen, in Alkohol und Aether unlöslichen Körper, welcher bisher nicht weiter untersucht wurde. Wird die alkalische Flüssigkeit dagegen mit Essigsäure nur neutralisirt und darauf Alkohol zugesetzt, so entsteht ein flockiger gelblicher Niederschlag, welcher sich durch öfteres

Umkrystallisiren aus wässrigem Weingeist in langen, fast farblosen Nadeln erhalten lässt.

Nach der Auflösung in Wasser krystallisirt der Körper bei allmäligem Verdunsten der Flüssigkeit in kurzen, dicken, vielleicht tesseralen Krystallen von hellgelblicher Farbe, welche sich an der Luft unverändert erhalten, über Schwefelsäure dagegen leicht verwittern. Schon dieses Verhalten stimmt mit dem des Ferrocyannatriums, für welches man die letzteren Krystalle nach ihrem Aussehen halten könnte, nicht überein; der Hauptunterschied von diesen aber zeigt sich bei der Fällung der Lösung der aus Weingeist krystallisirten Masse mit Silbernitrat. Der weissliche Niederschlag wird nämlich von Ammoniakflüssigkeit mit Leichtigkeit gelöst und durch Zusatz von Salpetersäure wieder abgeschieden. Eisenoxydsalze dagegen werden wie von Ferrocyanmetallen blau gefällt.

Die von Krystallwasser befreiten nadelförmigen Krystalle färben sich an der Luft und im Lichte nach und nach unter wahrscheinlich durch Oxydation bewerkstelligter Gewichtsvermehrung (bisher bis zu 5% beobachtet) tief blau. Es wurde in einer Reihe von Analysen der Gehalt an Krystallwasser, Metallen (Eisen und Natrium), Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, welcher sich auch noch in der völlig entwässerten Substanz findet, und auch die Cyanmenge direct bestimmt. Die erhaltenen Resultate stimmen sehr gut zu der Formel $\text{Ɵ}_6N_5H_3Fe_2Na_4 + 10H_2\text{Ɵ}$, welche ich jetzt jedoch nur mit Vorbehalt gebe, da weitere Versuche in grösserem Massstabe erst Gewissheit über die Entstehungsweise und Natur des auffälligen Körpers geben müssen. Sollte sich die Formel bestätigen, so wäre derselbe als ein Ferrocyannatrium anzusehen, in welchem ein Atom Stickstoff durch H_3, d. h. ein Atom Cyan durch Methyl vertreten wäre. Ich hoffe im Laufe des nächsten Winters darüber zu einer Entscheidung gelangen zu können, behufs welcher wahrscheinlich auch eine Revision der Zusammensetzung des Nitroprussidnatriums unternommen werden muss, und behalte mir weitere Mittheilungen über diese Gegenstände vor.

22. August 1865.

Ueber die Zersetzung des Di- und Tetrachlorglycids durch metallisches Natrium.

Von *Rudolph Fittig.*

Bei der Einwirkung von Natrium auf das Dichlorglycid (Reboul's zweifach salzsauren Glycidäther) oder auf das daraus entstehende Tetrachlorglycid bildet sich ein gasförmiger Kohlenwasserstoff Ɵ_3H_4, dessen Identität mit dem Allylen von Pfeffer und

mir unzweifelhaft festgestellt worden ist. Bei unsern früher (diese Zeitschr. N. F. I. 84) beschriebenen Versuchen machten wir indess die Beobachtung, dass das durch directes Einleiten dieses Gases in Brom erhaltene Dibromür einen bedeutend höheren Siedepunct als das Allylendibromür zeigte, obgleich es nahezu dieselbe Zusammensetzung, wie dieses hatte; wir fanden ferner, dass bei der Reinigung des Gases ein Theil desselben von der ammoniakalischen Kupferlösung nicht absorbirt wurde. Dies veranlasste uns zu der Vermuthung, dass sich neben wirklichem Allylen ein anderer mit demselben isomerer Kohlenwasserstoff gebildet habe, welcher sich mit Brom zu zweifach bromwasserstoffsaurem Glycidäther verbinde, dessen Siedepunct bekanntlich 20° höher, als der des isomeren Allylendibromürs liegt. Um Gewissheit hierüber zu erlangen, habe ich den Versuch in der Weise wiederholt, dass das Gas zuerst durch 2 hohe mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefüllte Cylinder geleitet und der unabsorbirt hindurchgehende Theil in Brom aufgefangen wurde. Nur in dem ersten Cylinder hatte sich der characteristische Allylenniederschlag gebildet, aber trotzdem enthielt das Brom eine nicht unbeträchtliche Quantität eines flüssigen Bromürs, welches nach gehöriger Reinigung den constanten Siedepunct und alle Eigenschaften des Propylenbromür's besass und auch durch die Analyse als solches erkannt wurde. Es bildet sich demnach bei der Zersetzung der Chlorverbindungen neben wirklichem Allylen keine mit demselben isomere Verbindung, sondern das in seiner Zusammensetzung davon, nur durch den Mehrgehalt von 2H verschiedene Propylen. Berthelot hat gezeigt, dass das Acetylen sich mit Wasserstoff im statu nascendi leicht zu Elayl verbindet. Auf ähnliche Weise muss bei unsern Versuchen das Propylen entstanden sein, aber es ist nicht ganz klar, woher dieser Wasserstoff stammt, da alle angewandten Materialien und Gefässe auf's Sorgfältigste vorher getrocknet waren. Ich habe übrigens auch bei den Versuchen über die Synthese der aromatischen Kohlenwasserstoffe wiederholt die Beobachtung gemacht, das trotz aller möglichen Sorgfalt ein Freiwerden von Wasserstoff und eine in Folge davon stattfindende Regenerirung des ursprünglichen Kohlenwasserstoff's aus seiner Bromverbindung nie vollständig vermieden werden kann.

Ueber einige neue Derrivate des Acetylens.

Von *Max Berend.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 257).

Von Berthelot sind durch Einwirkung von Jod und Jod-

wasserstoff auf Acetylen zwei Jodverbindungen dieses Kohlenwasserstoff's dargestellt worden, eine dritte $C_4H_2I_4$ erhält man leicht auf folgende Weise: Aethylenbromid wird mit so viel alkoholischem Kali, als zur Entziehung alles Brom's erforderlich ist, im Wasserbade erwärmt und die sich entwickelnden Dämpfe in einen zweiten, ebenfalls zu erwärmenden Kolben geleitet, der eben so viel alkoholisches Kali, wie der erste enthält. Zur Condensation des Alkohol's ist der zweite Kolben mit einem Liebig'schen Kühler verbunden. Das durch den Kühler entweichende Gas giebt in ammoniakalischer Silberlösung einen reichlichen Niederschlag von Acetylensilber. Dieses wird mit ätherischer Jodlösung geschüttelt, so lange noch Entfärbung eintritt. Beim Verdunsten des Aethers bleiben schwach gelb gefärbte Krystalle von widerwärtigem, die Augen stark angreifendem Geruch zurück, die bei 14° unter theilweiser Zersetzung schmelzen, schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig sind, sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform leicht lösen und nach der Formel $C_4H_2I_4$ $(= \frac{C_2HI}{C_2HI} + I_2)$ zusammengesetzt sind. Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali liefert dieses Jodid Acetylen und ein eigenthümlich riechendes sehr flüchtiges und leicht zersetzbares Oel, vielleicht C_2HI. Derselbe Körper entsteht stets neben Acetylen bei der Einwirkung reducirender Agentien. — Bei der Einwirkung von Brom auf die ätherische Lösung des Jodid's entstehen unter Bildung von BrH und Ausscheidung von Jod schöne weisse Krystalle von nicht unangenehmen Geruch, die die Zusammensetzung $C_4I_2Br_2$ $(= \frac{C_2BrI}{C_2BrI} + IBr)$ haben. Dieses Bromjodid schmilzt gegen 100°, höher erhitzt zersetzt es sich.

Wird durch die ätherische Lösung des Jodid's, der man etwas Alkohol zugesetzt hat, unter steter Erneuerung des Aethers einige Stunden lang ein Strom von salpetriger Säure geleitet, so färbt sich die Flüssigkeit anfänglich durch ausgeschiedenes Jod braun, wird dann wieder heller und liefert beim Verdunsten gelb gefärbte seidenartig glänzende Nadeln, die nach der Formel $\frac{C_2H,NO_2}{C_2HI} + I_2$ zusammengesetzt zu sein scheinen. Sie sind ausserordentlich leicht zersetzbar, geben selbst im Vacuum rothe Dämpfe ab und nach etwa einer Woche haben sie ihren Glanz verloren, enthalten dann keine Spur Stickstoff mehr und sind nach der Formel C_2HI_3 zusammengesetzt.

Fügt man zu in Wasser suspendirtem Acetylensilber Brom, bis solches nicht mehr verschwindet, so treten dicke weisse Nebel und der Geruch des einfach gebromten Acetylen's auf und bei der

Destillation erhält man flüssiges, für sich allein nicht unzersetzt destillirbares C_2HBr_3 und schöne weisse, in Aether, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol leicht lösliche, bei 42° schmelzende Krystalle $C_2HBr_3 + HBr$.

Eine dem Acetylensilber entsprechende Silberverbindung des gebromten Acetylens erhält man, wenn man nach Reboul's Vorschrift Dibromäthylenbromid tropfenweise in siedende alkoholische Kalilösung fallen lässt und alles Uebergehende in kalt gehaltenem Alkohol auffängt. Wird diese Lösung die $C_2H_2Br_2$, C_2H_2 und C_2HBr enthält mit Alkohol und Ammoniak ziemlich stark verdünnt und dann tropfenweise ammoniakalische Silberlösung hinzugefügt, so entsteht zuerst ein höchst explosiver, bromhaltiger Niederschlag von unbekannter Natur. Sobald sich Krystalle abzuscheiden beginnen, wird abfiltrirt und zum Filtrat so lange Silberlösung gesetzt, als sich noch Krystalle bilden. Diese Krystalle, zarte, weisse, wie metallisches Silber glänzende Nadeln, sind *gebromtes Acetylensilber*, $\frac{C_2BrAg}{C_2BrAg} + AgBr + 4aq.$; sie sind auch noch ziemlich explosiv, lassen sich jedoch im Vacuum trocknen und analysiren und geben beim Behandeln mit verdünnten Säuren gebromtes Acetylen. Beim Aufbewahren im Vacuum werden sie noch leichter explosiv.

Das gebromte Acetylensilber giebt mit ätherischer Jodlösung Jodsilber und Krystalle, die mit dem oben beschriebenen Bromjodid $C_4I_3Br_3$ identisch zu sein scheinen.

Ueber die Reductionsproducte des Isatin's.

Von *P. Schützenberger.*

(Bull. de soc. chim. Sept. 1865. 170).

1 Th. reines Isatin wurde mit 5 Th. Jodwasserstoffsäure von 1,4 spec. Gew. in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Bei 100° bildete sich Isatyd, aber bei 140° wurde dieses unter Freiwerden von viel Jod in eine dunkelgrüne unlösliche Masse verwandelt, aus der mit schwefliger Säure das freie Jod und durch Waschen mit Wasser alle freie Säure entfernt wurde. Der unlösliche Rückstand war ein Gemenge von 3 neuen Körpern. Er wurde wiederholt mit starkem Alkohol ausgekocht, wobei eine grüne, fast schwarze Masse ungelöst blieb. Die rothen alkoholischen Lösungen wurden concentrirt, dann mit Wasser gefällt und der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag mit Aether behandelt, worin sich eine rothe Substanz leicht auflöste, während eine weisse zurückblieb. Auf diese Weise liessen sich die 3 Producte ziemlich

vollständig von einander trennen. Zur weitern Reinigung wurde die weisse noch etwas röthliche Substanz, die der Verf. *Isaton* nennt, in lauwarmem Alkohol gelöst, woraus sie beim Erkalten in feinen gelblich weissen Nadeln krystallisirte. Die rothe Substanz, das *Isatopurpurin*, wurde durch Verdunsten der ätherischen Lösung abgeschieden, mit Natronlauge und Wasser gewaschen und in Eisessig gelöst. Sie krystallisirte daraus in sehr feinen, feucht sehr dunkelrothen, trocken blaurothen Nadeln. Die grüne Verbindung, das *Isatochlorin* konnte nicht krystallisirt erhalten werden, da sie in Alkohol, Aether, Essigsäure u. s. w. unlöslich war. Sie wurde durch Auskochen mit Essigsäure von den letzten Spuren der rothen Substanz befreit. Die Analyse ergab für das Isatochlorin die Formel $C_{32}H_{24}N_4O_5 (= 4C_8H_5NO_2 + 4H - 3O)$ für das Isaton: $C_{32}H_{24}N_4O_3 (= 4C_8H_5NO_2 + 4H - 5O)$ und für das Isatopurpurin: $C_{32}H_{28}N_4O_3 (= 4C_8H_5NO_2 + 8H - 5O)$.

Das Isatochlorin ist isomerisch mit Laurent's Hydrindin, wenn Gerhardt's Formel $C_{32}H_{22}N_4O_4 + H_2O$ richtig ist. Das Isatopurpurin hielt der Verf. lange Zeit für identisch mit dem Indin, jedoch passen dafür die bei der Analyse erhaltenen Zahlen nicht und ein Vergleich mit dem von Laurent selbst dargestellten Indin zeigte dem Verf., dass es verschieden davon ist.

Das *Isatochlorin* ist unlöslich in allen Lösungsmitteln, es zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu sublimiren, auf dem Platinblech verbrennt es ohne vorher zu schmelzen. Beim Erhitzen mit Natronlauge und Zinn löst es sich mit gelber Farbe und Salzsäure fällt dann weisse Flocken, welche beim Trocknen in der Wärme und unter Luftzutritt wieder grün werden. Das Isatochlorin erleidet demnach eine ähnliche Reduction wie das Indigblau unter denselben Verhältnissen. Das Reductionsproduct ist wenig löslich in Alkohol. Es scheint identisch mit dem Hydrindin und dieses nicht, wie Gerhardt annimmt $C_{32}H_{24}N_4O_5$, sondern $C_{32}H_{26}N_4O_5$ [1]) zu sein.

Das *Isatopurpurin* wird auf ähnliche Weise reducirt und liefert einen weissen, in Alkalien löslichen Körper, aus dem durch Oxydation die rothe Substanz regenerirt wird.

Das *Isaton* ist ziemlich löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Beim Erhitzen schmilzt es, blähet sich auf und verkohlt, ohne ein Sublimat zu geben.

Als der Verf. die Jodwasserstoffsäure durch eine wässrige Lösung von PJ_2 ersetzte, erhielt er nur sehr wenig auf der Ober-

1) Laurent's Analysen des Hydrindin's ergaben auch auf 32 Atome C 25 · 26 Atome Wasserstoff und nur in Rücksicht auf die Zersetzungen desselben, nahm er 22 At. Wasserstoff an. Vergl. Jahresber. 1849, 462.

F.

fläche der sauren Flüssigkeit schwimmendes Isatochlorin, während am Boden der Röhre sich eine feste durchsichtige, ambragelbe Masse mit sehr schönen glänzenden Krystallen von der Grösse eines Nadelknopfes befand. Der gelbe Absatz gab an Alkohol ein ziemlich lösliches, durch Wasser in gelblichen Flocken fällbares Product ab von der Zusammensetzung $C_{32}H_{24}N_4O_5$ (also isomer mit dem Isatochlorin).

Die Analyse des wenig löslichen Rückstandes ergab die Formel $C_{32}H_{26}N_4O_5$. Diese Verbindung ist demnach das Reductionsproduct der gelben löslichen Substanz, oder des Isatochlorin's, oder auch Hydrindin. Ihre alkoholische Lösung setzt beim Stehen an der Luft grüne Flocken, wahrscheinlich Isatochlorin ab.

Notiz über ein neues Derivat des Azotoluid.

Von *Alexander Werigo.*

Wenn man zu einer unreinen Lösung von Azotoluid in Aether, welche man durch Extraction des im Wasserbade zur Trockne verdampften Productes der Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrotoluol im Gemisch mit Alkohol und Essigsäure erhält, Brom hinzusetzt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, welcher durch Auflösen in Wasser, Kochen mit Thierkohle und Umkrystallisiren des wieder abgeschiedenen Körpers aus Alkohol gereinigt werden kann. Er bildet dann weisse silberglänzende, von Azotoluidbibromür $C_{14}H_{14}N_2Br_2$ durchaus verschiedene Blättchen. Dieselben lösen sich in Wasser und Alkohol sehr leicht, im Aether fast gar nicht und reagiren stark sauer. Die eine Hälfte des Bromgehaltes ist weit weniger fest gebunden als die andere, indem sie sich durch Zusatz von Silbernitrat zur wässerigen oder alkoholischen Lösung ausfällen lässt, während die zweite Hälfte nur nach völliger Zerstörung der ganzen Verbindung als Bromsilber abgeschieden werden kann.

Aus vier Verbrennungen mit Bleichromat und drei Brombestimmungen nach Carius ergiebt sich die Formel $C_{14}H_{20}N_2Br_4$. Der Körper erscheint danach als Hydrazotoluid $C_{14}H_{16}N_2$ mit welchem vier Molecule Bromwasserstoff, zwei fester als die beiden anderen, verbunden sind.

Ueber die Constitution und Entstehungsweise des neuen Körpers habe ich bisher noch keine ganz klare Anschauung gewonnen. Nimmt man an, das Nitrotoluol sei ein völlig gesättigtes Molecul, so sollte das Azotoluid, welches aus zwei Molecülen desselben durch Verlust von im Ganzen vier Sauerstoffatomen entsteht, sechs freie

Aequivalenzwerthe besitzen, indem durch die gegenseitige Bindung der beiden Molecüle mindestens zwei Affinitätseinheiten der acht durch vier Sauerstoffatome repräsentirten befriedigt werden müssen.

$$\begin{matrix} C_7H_7(NO_2) \\ C_7H_7(NO_2) \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_7H_7N \\ C_7H_7N \end{matrix}$$

Dem Hydrazotoluid würden danach noch vier freie Affinitätseinheiten zukommen, welche durch zwei Molecüle Bromwasserstoff befriedigt werden müssen. Statt dessen erscheinen nun vier Bromwasserstoff-Molecüle (also zwei mehr), welche aus acht einaffinen Atomen bestehen, addirt zu sein, wobei allerdings der Umstand wohl zu beachten ist, dass eben zwei Bromatome leicht als Bromsilber ausgeschieden werden können.

Die Entstehung der Substanz ferner scheint so vor sich zu gehen, dass das im unreinen Azotoluid oder Hydrazotoluid enthaltene Oel von Brom unter Bildung von Bromwasserstoff zersetzt wird, der sich dann die Azoverbindung addirt.

Beim Erhitzen sublimirt der Körper ohne Rückstand in Gestalt von schneeweissen Nadeln, zersetzt sich aber etwas über 160° unter Ausstosung rother Dämpfe während Kohle zurückbleibt. Die stark saure wässerige Lösung lässt beim Ammoniakzusatz einen weissen Niederschlag fallen, welcher in einem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Natronhydrat bringt gleichfalls eine weisse, aber in der Kälte bleibende Fällung hervor, welche sich erst beim Erwärmen löst, beim Erkalten aber wieder auskrystallisirt. Natriumcarbonat verhält sich ganz ähnlich, ohne dass indessen ein Freiwerden von Kohlensäure beobachtet werden kann.

Unreines Azobenzid, Azoxylid und Azocumid enthaltende ätherische Lösungen geben mit Brom ebenfalls weisse, den aus Azotoluid dargestellten ganz ähnliche Niederschläge und auch Chlor verhält sich gegen Azotoluidlösung dem Brom in seiner Einwirkung durchaus ähnlich, indem weisse Blättchen mit allen Haupteigenschaften der Bromproducte abgeschieden werden. Das Chlorproduct giebt namentlich auch mit Silbernitrat sofort eine Fällung von Chlorsilber.

Ich werde mich bemühen, Entstehungsweise und Natur dieses interessanten Körpers näher zu ermitteln und behalte mir daher spätere Mittheilungen vor.

Universitätslaboratorium in Zürich 22. September 1865.

Zur Geschichte der Synthese der Säuren $C_nH_{2n}O_2$. Von *A. Butlerow*. Meine Beobachtungen über die Oxydationsproducte des Zinkmethyls und über die Einwirkung dieses Körper's auf Alkohole haben mich, vor einem

Jahre, zur Annahme geführt, dass die von Frankland gegebene Erklärung der Einwirkung von Zinkäthyl auf Oxalsäureäther unrichtig sei, und ich habe versucht die von diesem Chemiker gegebenen Gleichungen durch zwei andere zu ersetzen, welche der Wirklichkeit, meines Erachtens besser entsprechen sollen [1]). Jetzt finde ich, dass Duppa und Frankland selbst zu derselben Ansicht gekommen sind und genau dieselben Gleichungen, wie ich, als neu und originell anführen [2]). — Da man gewöhnlich in den Fällen, wo man die Ansicht eines Andern annimmt, den Namen dieses Anderen zu erwähnen pflegt, Frankland und Duppa es aber nicht gethan haben, so würde ich glauben, dass meine Abhandlung ihnen unbekannt geblieben sei, wenn ich nicht gefunden hätte, dass sie gerade diese meine Abhandlung bei der Beschreibung ihrer Versuche citiren (a. a. O. S. 32). Zu meiner Ansicht bin ich durch die Betrachtung der chemischen Structur und der Abhängigkeit des Verhaltens der betreffenden Körper von dieser Structur geführt worden. Der jetzige Fall, wie manche andere, scheint aber darauf zu deuten, dass meine Betrachtungen jener Art zuweilen unberücksichtigt oder missverstanden werden, und indem zugleich der Zustand unserer Wissenschaft die Chemiker auf denselben Weg selbständig zu treten zwingt, muss es natürlich vorkommen, dass Ansichten, welche eigentlich nur nothwendige Folgen der Lehre der chemischen Structur und vielleicht schon ausgesprochen worden sind, als neu und originell auftreten können. — Ich würde kaum diesen Umstand hervorheben und die in Rede stehende Prioritätsfrage berühren, wenn ich nicht fest überzeugt wäre, dass die Lehre der chemischen Structur heut zu Tage der Wissenschaft Dienste erweisen kann.

Was die Oxydation des Zinkäthyls anbetrifft (Ann. a. a. O. S. 30 u. f.) so gebe ich wohl zu, dass Zinkäthylat und Zinkmethylat durch die directe Einwirkung von Sauerstoff auf Zinkäthyl und Zinkmethyl erhalten werden können, will aber bemerken: dass nur seit dem Bekanntwerden des Zinkmethylomethylat (resp. Zinkäthyloäthylat) die wirkliche Bedeutung der zwei bei dieser Oxydation stattfindenden Phasen klar werden konnte und obgleich Frankland diese Phasen schon vor längerer Zeit beobachtet hat, hat er doch den wirklichen Vorgang erst jetzt zu erklären vermocht.

Kasan, den $\frac{\text{30. August}}{\text{11. September}}$ 1865.

Zur Frage über die Isomerie der Acrylsäure. Von *A. Butlerow* [3]). Indem Frankland und Duppa die wichtigen Resultate ihrer ausgezeichneten Forschungen darlegen, drücken sie die von Ihnen entdeckten Vorgänge durch Formeln aus. Diese Formeln sind von den Verfassern als rationell, angesehen, und dennoch blieb, bis zur letzten Zeit, der eigentliche Sinn, in welchem dieselben gebraucht worden sind, für mich wenigstens, ziemlich dunkel.

Wenn man heut zu Tage von rationellen Formeln spricht so versteht man bekanntlich darunter entweder Formeln chemischer Structur (Constitutionsformeln) oder solche, die nur im Sinne Gerhardt's rationell sind. Mit den Formeln erster Art sucht man die Verbindungsweise einzelner

---

1) Zeitschrift f. Ch. u. Ph. 1864, 406. — Bulletin de la Soc. ch. 1864 II, 121. 2) Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 36.

3) $C = 12$, $O = 16$.

Aequivalente der Elementaratome im Molecüle (Angriffspuncte der Verwandtschaft) zu versinnlichen, während die Formeln zweiter Art keinen Anspruch darauf machen und nur gewisse genetische Beziehungen des Molecüls oder die wichtigsten ihrer Verwandlungen ausdrücken wollen. Als mir die Formeln, welche F. u. D. den synthetisch dargestellten Säuren $C_nH_{2n}O_3$ beilegen, zu Gesicht kamen, so glaubte ich Formeln chemischer Structur zu sehen, als ich aber später die drei Formeln der Säure $C_4H_8O_2$, nebst der von F. u. D. angestellten Frage: „ob solche drei Säuren identisch oder nur isomer sind? — sah (Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 224), so glaubte ich annehmen zu müssen, dass diese Chemiker ihre Formeln nur als rationell im Sinne Gerhardt's betrachten. Eine neuere Abhandlung von F. u. D. (Uebergang der Milchsäurereihe in die Acrylreihe [d. Zeitschr. 1865. 484]) veranlasste mich wiederum zu glauben, dass sie durch ihre Formeln die chemische Structur der Molecüle ausgedrückt wissen wollen. In der That, berechtigen nur diese letzteren Formeln zu den Schlüssen über die Zahl der Isomeren (a. a. O. S. 487). — Da keine die Zahl der Isomeriefälle in der Acrylreihe bestimmende Thatsachen vorliegen, so muss man wohl annehmen, dass F. u. D., ebenso wie ich, die Bestimmung der Zahl wirklich existirender Isomeren dieser Reihe den ferneren Forschungen überlassend, nur von der Zahl der *theoretisch*-möglichen Isomeren reden. Von diesem Standpunkte betrachtet, sind aber die Schlüsse von F. u. D. keineswegs richtig.

In Erwägung des Umstandes, dass im Molecüle einer Säure gewöhnlich die Gruppe $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$ (ein Mal oder mehrmals, je nach der Basicität) vorkommt, schreibt man z. B. die Formel der Acrylsäure wohl zweckmässiger

$$\left\{\begin{matrix}C_2H_3\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

Es wird auf diese Weise klar, dass wenn die Gruppe C_2H_3 auf verschiedene Weise constituirt sein kann, isomere Acrylsäuren, ebenso gut wie isomere Buttersäuren, theoretisch möglich sind. Für die Gruppe C_2H_3 findet man aber zwei Fälle chemischer Structur *theoretisch*-möglich:

$$1.\ \left\{\begin{matrix}CH_2\\CH\end{matrix}\right. \qquad 2.\ \left\{\begin{matrix}CH_3\\C\end{matrix}\right.$$

Demnach wird man schon zwei Formeln (1 und 2) für Acrylsäure haben:

$$1\ \left\{\begin{matrix}CH_2\\CH\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. \qquad 2\ \left\{\begin{matrix}CH_3\\C\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. \qquad 3\ \left\{\begin{matrix}CH\\CH_2\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

Nun besitzen aber in der Gruppe $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH\end{matrix}\right.$ beide Kohlenstoffatome freie Affinität, die die Gruppe $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$ binden kann, und demgemäss kommt man noch zu der dritten Verbindungsweise (3).

Für die einatomige ungesättigte Säure $C_3H_4O_2$ sind also nicht mehr und nicht weniger als *drei theoretisch* mögliche Fälle chemischer Structur denkbar, und für ihre höheren Homologen wird man auch eine erheblich grössere Zahl von Isomeriefällen finden, als die, welche von F. u. D. angegeben ist. Zugleich wird man bemerken, dass die Verschiedenheit der Formeln, hier 1) wie auch bei den gesättigten Säuren, von der verschie-

denen Structur der Kohlenwasserstoffgruppe abhängen — oder, 2) bei gleicher Structur dieser Gruppe, durch ihre Verbindungsweise (und dieses gilt nur für die ungesättigten Säuren) mit der Gruppe $\left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O$ bedingt werden kann [1]).

Anstatt von dem Principe selbst auszugehen, haben F. u. D. ihre Schlüsse über die Isomerie aus der Gestalt der von ihnen selbst gegebenen, durch die Thatsachen wenig unterstützten Formel der Acrylsäure abgeleitet. — Solch ein Verfahren kann jedenfalls nur zufällig zu den der Wirklichkeit entsprechenden Ansichten führen.

Ebenso wenig berechtigt sind einige andere Schlüsse von F. u. D. — Man kann wohl für das Oxalyl C_2O_2, indem man seine Bildung aus Cyan $\left\{\begin{matrix}CN\\CN\end{matrix}\right.$ berücksichtigt, mit ziemlicher Sicherheit, die chemische Structur $\left\{\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right.$ (und nicht — $\left\{\begin{matrix}C\\C\end{matrix}\right\}O_2$) annehmen. — Demnach unterliegt es kaum einem Zweifel, dass die Formeln, welche die genannten Chemiker für Dimethoxalsäure, Diaethoxalsäure und Methaethoxalsäure geben, die wirkliche Structur dieser Säuren ausdrücken. Wenn aber diese Säuren, ein Molecül Wasser verlierend, sich in Säuren $C_nH_{2n}—2O_2$ verwandeln, so hat man das Recht nur über die Constitution der aus der Dimethoxalsäure entstehenden Säure zu urtheilen:

$$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \left[C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right.\right]\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. - H_2O = \left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\right.\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

Für Aethmethoxalsäure und Diaethoxalsäure ist aber dieses nicht mehr der Fall. Man hat nämlich:

$$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \left[C\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\right.\\ \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right]\end{matrix}\right\}O\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. - H_2O = \left\{\begin{matrix}C\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\right.\\ \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. \text{ oder vielleicht } = \left\{\begin{matrix}C\begin{matrix}\left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.\\ \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

und

$$\left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. - H_2O = \left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left\{\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. \text{ oder } = \left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}CH_3\\ \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right. \text{ oder endlich } = \left\{\begin{matrix}C\left\{\begin{matrix}CH_2\\ \left\{\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\right.\end{matrix}\right.\\ \left.\begin{matrix}CO\\H\end{matrix}\right\}O\end{matrix}\right.$$

Da keine von diesen Formeln mehr als die anderen durch die Thatsachen bekräftigt ist, so ist es schwer einzusehen warum die aus der Aeth-

1) Diese Abhängigkeit habe ich in meiner „Einleitung z. vollständigen Studium d. org. Chemie" (auf S. 168, 183, 278 und 310) ausführlicher dargelegt. — Auf die theoretisch-möglichen isomeren Acrylsäuren habe ich auch, indem ich nur die die Gruppe $\left\{\begin{matrix}CH_2\\CH\end{matrix}\right.$ enthaltenden Acrylsäuren der Betrachtung unterzog, in meiner Abhandlung „Ueber die systematische Anwendung etc." (Zeitschr. f. Chem. u. Pharm. 1864, 526) hingewiesen.

oxalsäure entstehende ungesättigte Säure als Methylcrotonsäure und nicht etwa z. B. als Aethylacrylsäure bezeichnet sein muss.

Es sei weiter noch bemerkt, dass die von F. u. D. aufgestellte Frage über die Isomerie oder Identität der synthetisch dargestellten Buttersäuren (s. oben) leicht à priori beantwortet werden kann. Wird nämlich ein Wasserstoffatom des Methyls (in der Essigsäure gegen Aethyl ausgetauscht, so soll das normale Propyl entstehen —

$$CH_3 - H + \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \end{cases} = \begin{cases} CH_3 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{cases},$$

und die gebildete Säure wird normal (Gährungsbuttersäure) sein, ebenso wie diejenige, welche durch den Eintritt des normalen Propylradicals in Kohlensäure entsteht. Werden dagegen zwei Wasserstoffatome des Methyls durch $2(CH_3)$ substituirt, so hat man die Bildung von Pseudopropyl $CH\begin{cases} CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$ und dem zufolge die von *Isobuttersäure* zu erwarten.

Zu solchen Schlüssen führt das Princip der chemischen Structur, wolle man aber behaupten, dass jene drei von F. u. D. gegebene Buttersäureformeln nur als genetische Beziehungen ausdrückend (rationell im Sinne Gerhardts) betrachtet werden müssen, so wäre ihnen noch ein vierter Fall beizufügen, nämlich der der Entstehung einer Buttersäure durch den Eintritt von Pseudopropyl in Kohlensäure [1]).

Da die klare Auffassung und die streng-consequente Anwendung eines Princips im Interesse der Wissenschaft und des Princips selbst wünschenswerth ist, so habe ich es für nothwendig gehalten, die hier angeführten Inconsequenzen nicht unberührt vorübergehen zu lassen.

Kasan. Den $^9/_{21}$. September 1865.

Ueber das Carthamin. Von *G. Malin.* In seiner Untersuchung über das Pflanzengelb (Zeitschft. f. Chm., Pharm. 1862, 370; 1863, S. 467; Centralblatt 1862, 376.) fand Stein, dass das Melin und das Melletin in Gegenwart von Wasser, oder gelöst in Weingeist, durch Natriumamalgam in einen rothen Körper verwandelt wird, welchen er Paracarthamin nannte, und der sich nach seiner Annahme vom Carthamin nur durch einen Mehrgehalt an Wasser unterscheidet. Die Beziehung zwischen Melin und Carthamin drückt er aus durch Melin + Buttersäure = Carthamin. Es scheint um so mehr der Mühe werth, die Annahme einer so nahen Beziehung zwischen dem Paracarthamin und Carthamin durch einen Versuch zu prüfen, als zuletzt Hlasiwetz und Pfaundler auch den Zusammenhang dieses Paracarthamins mit dem Isomorin, den des Melins (Quercitrins) mit dem Morin selbst nachgewiesen haben (Sitzungsb. d. Akad. Wien 1864; Centralblatt 1864, 365). Gehörte das Carthamin mit in diese Gruppe von Körpern, so war mit Wahrscheinlichkeit zu erwarten, dass man aus dem Carthamin auch Phloroglucin oder eine entsprechende ähnliche Verbindung erhalten würde, dass überhaupt die Zersetzungsproducte des Carthamins diese Analogie unterstützen würden.

Eine grössere Quantität Saflor wurde nach dem Verfahren von Schlieper zuerst mehrmals mit kaltem Wasser ausgelaugt bis das Wasser kaum mehr gelb gefärbt war, dann stark abgepresst und mit einer verdünnten

1) Mit Pseudopropyl hat bekanntlich Morkownikoff Isobuttersäure erhalten.

Lösung von Soda einige Stunden macerirt, wieder abgepresst, die Flüssigkeit klar durch Leinwand filtrirt, und durch Essigsäure das Carthamin ausgefällt. Der Niederschlag von schmutzigrothen Flocken, wurde abfiltrirt und gut ausgewachsen, in Weingeist gelöst und mit Wasser wieder gefällt und ausgepresst, vom Wasser befreit, und in dem Verhältnisse von 1 : 3 mit Kalihydrat so lange geschmolzen, bis eine starke Wasserstoffentwickelung eintrat und in Wasser gelöste Proben der Schmelze auf Zusatz einer Säure keinen Niederschlag mehr gaben. Dann wurde das Ganze aufgelöst, mit Schwefelsäure abgesättigt, filtrirt und nach dem Auskühlen mit Aether mehrmals ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine dickliche, krystallisirbare Flüssigkeit, die in Wasser gelöst, auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd eine schmutzigweisse Fällung gab von oxalsaurem Bleioxyd. Die davon abgelaufene Flüssigkeit lieferte nach dem Entbleien mit Schwefelwasserstoff, Krystalle von prismatischer Form, welche durch Umkrystallisiren und Behandlung mit Kohle leicht zu reinigen waren und die als *Paraoxybenzoësäure* $C_7H_6O_3 + H_2O$ erkannt wurden.

Ausser der Bildung dieser Verbindungen zeigte sich beim Absättigen der Kalischmelze ein Geruch nach flüchtigen Fettsäuren.

Schreibt man die Bildung dieser, so wie der kleinen Menge von Oxalsäure auf Rechnung der Nebenbestandtheile des rohen Carthamins und lässt man für dieses die bis jetzt angenommene, wenn auch nicht bewiesene Formel $C_{14}H_{16}O_7$ gelten, so liesse sich der Vorgang bei der Bildung der Paraoxybenzoësäure einfach so: $C_{14}H_{16}O_7 + O = 2C_7H_6O_3 + 2H_2O$ darstellen.

Ohne hier weiter auf die Natur des Carthamins eingehen zu wollen, welche durch eine umfassendere Arbeit festgestellt werden müsste, scheint hiernach nur so viel gewiss, dass ein Zusammenhang desselben mit dem Quercitrin und seinen Verwandten nicht besteht, eben so wenig wie die von Stein vermuthete Identität des Saflorgelbs und des sogenannten Melins nach Bolleys Versuchen anzunehmen statthaft ist. (Centralblatt 1864, 926.)

Bemerkt sei nur noch, dass der gelbbraune Auszug, welchen man durch Eindampfen des wässerigen Saflorauszuges erhält, beim Schmelzen mit Kali gleichfalls kleine Mengen von Paraoxybenzoësäure, neben anderen Producten liefert. Carthamin sowohl, wie auch das Saflorgelb lassen sich ferner in alkalischer Lösung durch Wasserstoff entfärben.

(Sitzungsb. d. Akad. z. Wien 1865. Bd. 52)

Ein Vorlesungsversuch. Von *K. Kraut.* Man wickelt einen Platindraht von 0,5 Millimeter Dicke 15 bis 20 Mal um eine Bleifeder, so dass eine Spirale entsteht, mit deren einem Ende man einen langen Flaschenkork der Quere nach durchsticht und umwickelt. Diese Spirale wird in ein weithalsiges, auf dem Drahtnetz über der Lampe stehendes Kochglas von 450 Cubikcentimeter Inhalt gehängt, in welches man Ammoniakwasser von 20 pC. giesst, so dass die Spitze der Spirale über der Flüssigkeit hängt. Andererseits verbindet man die Ausströmungsöffnung eines mit Sauerstoffgas gefüllten Gasometers mit einem gebogenen Glasrohr von 10 Millimeter lichter Weite, welches wenig in die Flüssigkeit eintaucht. Bringt man nun die Platinspirale zum Glühen und lässt Sauerstoff eintreten, so geräth das Platin in weit lebhafteres Glühen und füllt das Kochglas zunächst mit weissen Dämpfen von salpetrigsaurem Ammoniak, dann mit intensiv rothen von salpetriger Säure; auch belegt sich das Glasrohr, welches das Sauerstoffgas einleitet, meist mit einer dicken Kruste von salpetrigsaurem Am-

moniak. Erwärmt man jetzt das Ammoniakwasser, so entzündet sich das Gemenge von Ammoniak und Sauerstoffgas mit lebhafter, aber völlig gefahrloser Explosion, dadurch die Platinspirale bis unter die Temperatur abkühlend, bei welcher sie sichtbar glüht. Nach wenigen Augenblicken erhitzt sich die Spirale auf's Neue bis zum Hellrothglühen, entzündet das Gasgemenge wiederum und so fort, so dass sich der Versuch beliebig oft wiederholen lässt. Bei sehr raschem Einleiten des Sauerstoffs brennt derselbe unter der Flüssigkeit einige Zeit; er brennt dauernd, dabei den langgezogenen Ton der chemischen Harmonika erzeugend, wenn man die Einströmungsöffnung unmittelbar *über* das Ammoniakwasser und ganz nahe der Spirale stellt. Es hängt dann die Sauerstoffammoniakflamme als eine grüngelbe Blase an der Oeffnung des Glasrohrs, welche sich, ohne zu erlöschen, auf und ab bewegen lässt. — Der Kork, welcher die Platinspirale trägt, darf nur der Quere nach über die Oeffnung des Kochglases gelegt werden, da er bei den Explosionen häufig theilweise herausgeschleudert wird.

Ueber das Verhalten von Indiumlösungen gegen unterschwefligsaures Natron. Von Dr. *Clemens Winkler.* Nach den Versuchen des Verf's. ist das von Weselsky[1]) zur Abscheidung des Indiums benutzte unterschwefligsaure Natron wenig geeignet dazu. Aus einer neutralen Lösung wird durch Kochen mit unterschwefligsaurem Natron nur eine sehr geringe Quantität Indium als basisch schwefelsaures Indium, nicht als Schwefelindium gefällt, aus einer sauren Lösung scheidet sich allerdings nach längerem Kochen gelbes Schwefelindium ab, aber die bei weitem grösste Menge Indium bleibt gelöst, nur aus einer Lösung von Indiumoxydhydrat wird durch langes Kochen mit unterschwefligsaurem Natron alles Indium gefällt, aber auch hier als basisch schwefelsaures Salz, so dass derselbe Erfolg rascher durch Zusatz von schwefelsaurem Natron erreicht werden kann. Der Verf. hält es für das zweckmässigste die geröstete Blende in Salzsäure zu lösen, durch anhaltendes Kochen der Lösung mit überschüssigem Zink Indium, Kupfer, Blei, Cadmium etc. zu fällen und diese mittelst Schwefelwasserstoff und kohlensaurem Baryt (vergl. diese Zeitschr. N. f. I. 226) zu trennen.

(Journ. f. pr. Ch. 94, 414.)

Ueber einige Chromsesquicyanidverbindungen. Von *Stridsberg.* Von der irrigen Meinung ausgehend dass das Chromcyankalium[2]) noch nicht analysirt sei, hat der Verf. dasselbe nochmals dargestellt, analysirt und die Formel $3KaCy + Cr_2Cy_3$ bestätigt gefunden. Wird Kaliumeisencyanür zu einem neutralen Chromoxydsalz hinzugesetzt, so entsteht ein gallertartiger Niederschlag, der nach des Verf's. Analyse nach der Formel $2Fe_2Cy_3 + 3Cr_2Cy_3$ zusammengesetzt ist.

(Journ. f. pr. Ch. 95. 380 aus Oefvers. af Akad. Förh. 20, 461).

Neue photographisch chemische Untersuchungen, die Lichtempfindlichkeit des Jodsilbers betreffend. Von *Hermann Vogel.* Der Verf. zeigt, dass das Licht wie die Wärme gewisse Verbindungen leicht zerlegen kann, andre nur unter Mitwirkung eines 3. Stoffs der einen Bestandtheil, der zu zersetzenden Verbindung anzieht. So zerfällt nach dem Verf. Chlorsilber im

1) Diese Zeitschr. N. f. I 226, Note.

2) s. Kaiser Inauguraldissertation u. Ann. d. Ch. u. Ph. Suppl. 3, 163. F.

Licht in Chlor und Silberchlorür, aber bei Berührung mit organischen Stoffen z. B. Papier, in Silber und Chlor [1]). Sehr deutlich zeigt sich dies Verhalten ferner beim Jodsilber, das Licht allein zersetzt es garnicht aber jodaufnehmende Verbindungen wie salpeters. Silber, Tanninlösung, arsenigs. Natron, salpeters. Quecksilberoxydul, Brechweinstein besonders neben kohlens. Natron ferner am leichtesten Zinnchlorür in salmiakhaltigem Wasser vereint mit dem Licht führen die Zersetzung herbei. Die so entstehende Verbindung hält der Verf. für Ag_2J, dass er von gleichem Aussehen aus Jodkalium und Silberchlorür erhalten hat. (Pogg. Ann. 125, 329).

Ueber die zwei Formen in welchen das Silicium im Gusseisen enthalten ist und über deren Bedeutung für den Bessemer Stahl. Von Dr. *Phipson.* Wie der Kohlenstoff so soll nach dem Verf. auch das *Silicium* in zweierlei Formen im Gusseisen vorkommen, nämlich *gebunden* (a Si) und *frei* (b Si). Alles Gusseisen welches leicht nach dem Bessemer'schen Verfahren in Stahl verwandelt werden kann, enthält wesentlich den *freien* Kohlenstoff (b C) oder Graphit und dasselbe scheint für das Silicium zu gelten. Behandelt man Gusseisen mit Königswasser so löst sich alle Kieselsäure des a Si, während die Kieselsäure von b Si ungelöst zurückbleibt.

Zur Unterstützung seiner Behauptung theilt der Verf. die Analyse von 8 Sorten Roheisen mit, deren quantitative Zusammensetzung fast genau übereinstimmt, die aber Stahl von sehr ungleicher Güte lieferten. Diese Unterschiede fallen aber sofort in die Augen, wenn man die Menge des gebundenen und freien C und Si vergleicht. Die 3 Proben enthielten in der That in Procenten:

	I	II	III		I	II	III
a C	0,30	0,40	0,32	a Si	0,98	1,81	2,60
b C	3,06	2,50	2,80	b Si	3,22	2,15	1,63
	3,36	2,90	3,12		4,20	3,96	4,23.

I lieferte einen guten Stahl, II einen schlechten und III einen noch schlechteren Stahl. (Compt. rend. 60, 1030.)

Ueber die volumetrische Bestimmung des sog. Superphosphates. Von *G. Jones.* 100 Thl. (6—7 Grm.) des zu untersuchenden Superphosphates werden mit 50 Thl. Bleiglätte innig gemischt und das Gemenge, nach dem Zusatz von etwas Wasser, $^1/_4$ Stunde lang gekocht. Mann verdünnt die Flüssigkeit bis zu einem bestimmten Volumen, filtrirt und misst von dem nunmehr schwefelsäurefreien Filtrat eine bestimmte Menge ab, die man mit etwas CaCl und einem Ueberschuss an Normal-Ammoniaklösung versetzt. Es entteht ein Niederschlag von $3CaO.PO_5$ und im Filtrat davon, lässt sich durch Titriren mit Normal-Salzsäure, der Ueberschuss des zugesetzten Ammoniaks bestimmen. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$CaO.PO_5 + 2CaCl + 2NH_4O = 3CaO.PO_5 + 2NH_4Cl$$

(Chem. News. 12, 18).

Zusammensetzung der Schwefelquelle von Lostorf nach Dr. P. Bolley und Brigel. Die 2 vorhandenen Quellen A und B sind ungefähr 14° C warm. A enthält im Liter: Schwefels. Kali 0,6714 gr; unterschwefligs. Kali 0,0784; Schwefelkalium 0,3284; Chlornatrium 3,0200; kohlens. Kalk 0,3425; kohlens. Magnesia 0,2048; kohlens. Eisenoxydul 0,0087; Thonerde mit Spuren von

1) vergl. Pogg. Ann. 119, 497.

Phosphors. 0,0130; Kiesels. 0,0226, zusammen 4,6848 gr. feste Bestandtheile. Ferner halbgebundene Kohlensäure 0,1310 gr. oder 66,05 cc bei 0° C und 760 mm D. halbgebundenen Schwefelwasserstoff 0,0911 gr. oder 59,8 cc bei 0° C und 760 mm D. Wird sämmtlicher vorhandener Schwefelwasserstoff als gasförmig angesehen so beträgt dieser im Liter 120,3 cc bei 0° C und 760 mm D. Die Quelle B enthält im Liter 1,427 gr. Chlor; 0,3624 Kohlensäure; 0,1585 Schwefelwasserstoff. (Schweiz. polyt. Zeitschr. 1865, 47.)

Eine wesentliche Beschleunigung des Filtrationsgeschäfts Von Dr. *J. Piccard.* Eine 10—12 fache Beschleunigung erreicht man dadurch, dass eine 1' od. 30 Centim. lange Wassersäule im Trichterrohr saugt, diese befindet sich in einer oben zu einer Schlinge od. einem Haken umgebogenen 1' langen Glasröhre, welche am weiteren Trichterrohr so befestigt ist, dass sich der Endhaken od. die Oeffnung des Rohrs über der Schlinge in demselben befindet. Damit das Filter nicht reisst muss die innere Trichterwand möglichst genau eine Kegelfläche bilden und das Papier vollständig anliegen. (Schweizer. polyt. Zeitschrift 1865, 46.)

Ueber die Beständigkeit des Blattgrün's während der Fäulniss der Blätter. Von Dr. *H. Vohl.* Der Verf. liess eine Quantität Blätter der Rosskastanien die in Folge eines starken Nachtfrostes plötzlich abgefallen waren und deshalb noch unverändertes Blattgrün enthielten, mit destillirtem Wasser besprengt und vor Staub geschützt, 8 Jahre lang stehen.

Die Masse, die dem Aeussern nach von Moortorf nicht zu unterscheiden war, wurde mit Wasser ausgelaugt, getrocknet und zuerst mit Aether dann mit Aetherweingeist behandelt. Es resultirte eine im durchfallenden Licht prächtig smaragdgrüne im auffallenden Licht dunkel blutrothe Flüssigkeit, die zur Trockne verdunstet neben Wachs, Blattgrün hinterliess, (Journ. f. pr. Ch. 95, 219).

Ueber die Synthese der Aceconitsäure aus der Essigsäure. Von *Adolf Baeyer.* Der Verf. beschreibt seine bereits früher (diese Zeitschr. Jahrg. 7, 712) mitgetheilten Versuche ausführlicher. Da die Analyse des Silbersalzes der Aceconitsäure gut mit der Zusammensetzung des aconitsauren Silbers übereinstimmt ($\mathrm{C_6H_3Ag_3O_6+2aq}$) glaubt der Verf. jetzt, dass die Aceconitsäure mit der Aconitsäure isomer sei und nicht, wie er früher annahm, zwei Atome Wasserstoff mehr enthalte. Die Citracetsäure hat nicht rein erhalten werden können. (Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 306).

Umkehrung der Absorptionsstreifen im Erbinspectrum. Von Prof. Bahr. Taucht man das umgebogene Ende eines feinen Platindrahtes in eine syrupdicke Lösung von salpetersaurer oder salzsaurer Erbinerde und bringt das anhaftende Salz in die Flamme eines *Busen*'schen Brennerns, so entsteht eine schwammige Masse von Erbinerde, die mit intensivem grünlichen Licht und mit stärkerem Glanze, als die Zirkonerde leuchtet und im Spectroskop ein continuirliches Spectrum mit hellen Linien giebt, welche, mit Ausnahme weniger mit den Absorptionsstreifen der Erbinlösungen correspondiren. Der Verf. konnte mit dem Didymoxyd kein solches Spectrum erzeugen und glaubt deshalb, dass der dunkle Absorptionsstreif den die Erbinlösungen nahe bei der Frauenhofer'schen Linie D geben, nicht von einer Beimischung von Didym herrührt. (Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 376).

Ueber die Verbindungen des Caseins mit Basen.

Von *E. Millon* und *A. Commaille.*

(Compt. rend. 61, 221.)

Das Casein löst sich in mit Kali, Natron oder Ammoniak versetztem Wasser viel leichter als das Hühnereiweiss. — Reibt man Casein mit *Magnesia* zusammen, vertheilt das Gemenge in Wasser und schüttelt es $^1/_2$ Stunde lang in einem verstöpselten Gefäss, so scheidet sich, wenn man die filtrirte Flüssigkeit in starken Alkohol fliessen lässt, ein weisser Niederschlag aus, der durch das Trocknen hornartig wird. Zusammensetzung: $\overset{+}{\text{Cas}}.+2MgO+4HO$. ($\overset{+}{\text{Cas}}.= C_{108}H_{97}N_{14}O_{29}$). Behandelt man diese Verbindung mit Kupferoxydhydrat, so entsteht sehr leicht ein lilafarbener Niederschlag, der beim Trocknen etwas dunkler wird. Formel: $\overset{+}{\text{Cas}}.2MgO+CuO$.

Mit *Kalk* bildet das Casein die Verbindung: $\overset{+}{\text{Cas}}.5CaO+4HO$, und daraus mit Kupferoxyd das schön-violette Doppelsalz: $\overset{+}{\text{Cas}}.3CuO.6CaO$. — Mit *Baryt*: $\overset{+}{\text{Cas}}.BaO+4HO$, $\overset{+}{\text{Cas}}.3CuO.4BaO+7HO$.

Die Lösungen der Casein-Magnesia sind luftbeständig, die Kalk- und noch mehr die Baryt-Verbindung ziehen Kohlensäure an. Die Kupferdoppelsalze absorbiren nur in wässriger Lösung Kohlensäure.

Die *Kali-* und *Natron-Verbindung* des Caseins werden durch Weingeist nicht gefällt. Sie lösen aber Kupferoxydhydrat mit prachtvoll violetter Farbe und starker Alkohol fällt daraus klebrige Verbindungen, welche erst mit abs. Alkohol zerrieben und dann mit Aether gewaschen werden müssen. Formel: $\overset{+}{\text{Cas}}.CuO.6KO$ und $\overset{+}{\text{Cas}}.2CuO.5NaO$. Ebenso verhält sich auch eine ammoniakalische Caseinlösung. Die analoge Kupferverbindung ist graugrün und nach der Formel: $\overset{+}{\text{Cas}}.3CuO.NH_4O$ zusammengesetzt.

Gefälltes *Zinkoxyd* wirkt beim Zusammenreiben mit einer Casein-Kalilösung sehr lebhaft ein. Man erhält eine elastische Masse, die sich in Stücken vom Mörser ablöst, in Wasser aufquillt, einen dicken Schleim bildet und sich endlich löst. Nur abs. Alkohol fällt diese Lösung. Der weisse, hornartige, schwer zu pulverisirende Niederschlag ist $\overset{+}{\text{Cas}}.2ZnO.7KO$.

Reibt man gelbes *Quecksilberoxyd* mit Casein zusammen und übergiesst das Gemenge mit Ammoniak, so schwillt die Masse auf und wird heller. Wäscht man das Product mit NH_3-haltigem Wasser, Alkohol und Aether, so ist es aus 1 Aeq. Casein und 2 Aeq. Quecksilberoxyd-Ammoniak zusammengesetzt und enthält bis zu 38,93 % Hg.

Aus einer ammoniakalischen Caseinlösung wird auf Zusatz von neutraler *Silber*lösung, weisses, käsiges *Casein-Silber* gefällt. Man wäscht es mit Wasser, Alkohol und Aether. Es enthält dann 1 Aeq. AgO, bei Lichtabschluss getrocknet bleibt es weiss, am Lichte färbt es sich gelb und in der Sonne schwarz. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser und sehr leicht löslich in Ammoniak.

Ueber einige Derivate der Thymotinsäure.

Von *A. Naquet.*

Comt. rend. 61, 172 und 216.

Als der Verf. 1 Mol. *thymotinsaures Natrium* mit 2 Mol. PCl_5 zusammenbrachte, trat schon in der Kälte eine sehr lebhafte Reaktion ein; um dieselbe zu vollenden, wurde das Gemenge im Oelbade auf 200° erhitzt. Es entwich dabei viel $HCl + P\Theta Cl_3$ aber keine andere flüchtige Verbindung. Das Product der Einwirkung wurde, zur Entfernung des $P\Theta Cl_3$, mit Wasser behandelt und dann in Aether gelöst. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdunsten eine zähe, *chlorfreie* Substanz. Mit Wasser gekocht, löst sich ein Theil dieser zähen Masse und die Lösung gab mit Eisenoxydsalzen einen dicken, weissen, selbst im siedendem Wasser unlöslichen Niederschlag (a). Der in Wasser unlösliche Theil wurde mit verd. Kalilauge gekocht, wobei sich wieder ein Theil löste. Die alkalische Flüssigkeit schied auf Zusatz von Salzsäure einen Niederschlag von Thymotinsäure aus. Der auch in Kali unlösliche Rückstand wurde wiederholt aus Weingeist umkrystallisirt und dadurch weisses, gut krystallisirtes *Thymotid* gewonnen, neben einer geringen Menge eines gelben Harzes.

Das *Eisensalz* (a) ist in Ammoniak und Weingeist sehr leicht löslich, bei der Analyse wurden nicht übereinstimmende Zahlen erhalten. Es wurde mit Schwefelammonium erwärmt und die filtrirte Lösung, nach dem Verjagen des überschüssigen Schwefelammoniums, mit Bleizucker gefällt. Der weisse Bleiniederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf die concentrirte Flüssigkeit Krystalle von Thymotinsäure ausschied. Die Lösung fällte Silber- und Eisenoxydsalze nicht, nach dem Neutralisiren mit Am-

moniak wurde aber durch Silberlösung reines, gelbes phosphorsaures Silber gefällt. Demnach wäre der ursprüngliche Niederschlag entweder ein Gemenge von thymotinsaurem und phosphorsaurem Eisenoxyd, aber dann hätte der Niederschlag theilweise blau und in Alkohol unlöslich sein müssen, oder — und das scheint wahrscheinlicher — der Niederschlag ist das Eisensalz einer gepaarten *Phosphor-Thymotinsäure*. Der Verf. hat die Untersuchung darüber nicht fortgesetzt.

Das *Thymotid* $C_{11}H_{12}O_2$ ist selbst in siedendem Wasser unlöslich. Es löst sich in heissem Alkohol und Aether leichter als in kaltem. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirt es entweder in mehrere Millim. langen, durchsichtigen Nadeln oder weissen, mikroskopischen Krystallen. Es schmilzt bei 187°, längere Zeit im Schmelzen erhalten, nimmt es einen harzigen Anblick an. Die Analysen führten zur Formel $C_{11}H_{12}O_2$, entstanden nach der Gleichung:

$$C_{11}H_{14}O_3 - H_2O = C_{11}H_{12}O_2$$

Bringt man das Thymotid in schmelzendes Kali oder Natron, so bildet sich ohne Gasentwickelung thymotinsaures Alkali. Mit Wasser auf 200° erhitzt, erleidet das Thymotid keine Veränderung. Durch seine Beständigkeit, selbst gegen verdünnte wässrige Alkalien, unterscheidet sich das Thymotid vom homologen und sonst ganz anologen *Salicylid* $C_7H_4O_2$. Es steht zu der Thymotinsäure etwa mehr in derselben Beziehung wie das Cumarin zur Cumarinsäure.

Erhitzt man Thymotinsäure mit wasserfreier Phosphorsäure auf 150°, so wird ebenfalls Thymotid gebildet.

Ueber die Oxydationsproducte des Morphin's.

Von *P. Schützenberger*.

(Bull. de soc. chim. Sept. 1865. 176).

Fügt man zu einer Lösung von salzsaurem Morphin die äquivalente Menge von salpetrigsaurem Silber, so fällt Chlorsilber und beim Erwärmen auf 60° entwickelt sich viel reines und von Kohlensäure freies Stickoxydgas. Gleichzeitig färbt sich die Lösung gelb und wird schwach alkalisch. Nach Beendigung der Reaction wurde abfiltrirt. Die grösste Menge des angewandten Morphin's war mit dem Chlorsilber in Form einer neuen Base herausgefallen, die sich durch Salzsäure leicht davon trennen liess. Das salzsaure Salz der neuen Base krystallisirt sehr leicht, zumal bei Gegenwart von überschüssiger Salzsäure. Durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Salzsäure liess es sich leicht vollständig rein in kleinen isolirten mikroskopischen Nadeln erhalten. Es ist wenig löslich in

kaltem Wasser, mehr in heissem, unlöslich in Alkohol, schmeckt sehr schwach bitter und scheint ohne besondere Wirkung auf den Organismus zu sein.

Aus dem salzsauren Salz wurde mit Ammoniak die freie Base abgeschieden. Sie setzte sich als ein feines, perlmutterglänzendes, dem Anschein nach aus sehr feinen Nadeln bestehendes Pulver ab, welches sich in einem grossen Ueberschuss von Ammoniak löste, aber beim Kochen sich wieder in kleinen prismatischen Nadeln abschied. Diese Base ist in Wasser, Alkohol und Aether selbst in der Siedhitze vollständig unlöslich und ohne Geschmack. Sie verträgt eine Temperatur von 200°, aber gegen 245° schmilzt sie und schwärzt sich unter Zersetzung. Die Analysen führten zu der Formel $\text{Ꞓ}_{17}H_{19}N\Theta_4$. Die Base unterscheidet sich demnach von dem Morphin nur durch den Mehrgehalt von 1 At. Θ, weshalb der Verf. sie *Oxymorphin* nennt.

Das *salzsaure Salz* $\text{Ꞓ}_{17}H_{19}N\Theta_4,HCl$ verliert beim Trocknen etwas Salzsäure. Seine kalte Lösung giebt mit Platinchlorid ein feines, gelbes, amorphes Pulver $\text{Ꞓ}_{17}H_{19}N\Theta_4,HCl,PtCl_2$. In der warmen Lösung des salzsauren Salzes wirkt das Platinchlorid oxydirend und verändert die Base.

Das *schwefelsaure Salz* ist wenig löslich in kaltem, leichter in heissem Wasser und scheidet sich auf Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung des salzsauren Salzes in kleinen Nadeln aus. Bei 140° getrocknet, hatte es die Zusammensetzung: $4(\text{Ꞓ}_{17}H_{19}N\Theta_4) + 3(H_2S\Theta_4) = 2(\text{Ꞓ}_{17}H_{19}N\Theta_4),H_2S\Theta_4 + 2(\text{Ꞓ}_{17}H_{19}N\Theta_4),2(H_2S\Theta_4)$.

Das *salpetersaure Salz* ist ebenfalls wenig löslich in Wasser. Ueberhaupt scheint die Schwerlöslichkeit in Wasser und Unlöslichkeit in Alkohol für alle Salze characteristisch zu sein.

Bei längerer Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf eine siedende und concentrirte Lösung von salzsaurem Morphin erhielt der Verf. eine der eben beschriebenen sehr ähnliche Base, die sich von derselben aber durch leichtere Löslichkeit in überschüssigem Ammoniak und dadurch unterscheidet, dass sie beim Kochen der ammoniakalischen Lösung in voluminösen krystallinischen Körnern abgeschieden wird. Sie ist ebenfalls unlöslich in siedendem Wasser, Alkohol und Aether und geschmacklos. Der Verf. hatte zu wenig Substanz, um die Salze untersuchen zu können. Die Analysen der bei 150° getrockneten Base stimmten genau mit der Formel $\text{Ꞓ}_{17}H_{21}N\Theta_5$, die von der des Morphin's nur durch den Mehrgehalt von 1 At. Θ und ein Molec. $H_2\Theta$ verschieden ist. Man könnte sie deshalb *Oxymorphinhydrat* nennen.

Ueber eine merkwürdige Bildung basischer Kupferoxydsalze.

Von Dr. *W. Casselmann.*

(Zeitschr. f. anal. Ch. 4, 24)

Versucht man nach den Angaben von Reynoso (Compt. rend. 41, 278) essigsaures Kupferoxyd in der Weise darzustellen, dass man heisse conc. Lösungen von essigsaurem Natron und einem beliebigen Kupferoxydsalze zusammenbringt, so scheiden sich sehr bald Krystalle von essigsaurem Kupferoxyd, gemengt mit einer geringen Menge eines hellgrünen unlöslichen Körper's aus, den man in sehr reichlicher Menge und zwar allein erhält, wenn man verdünnte Lösungen irgend eines Kupferoxydsalzes und irgend eines Salzes der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Valeriansäure oder von dem Kupfersalz dieser Säuren und von irgend einem andern Salze, dessen Säure nicht schon an und für sich mit Kupferoxyd ein unlösliches Salz bildet, siedendheiss zusammenmischt, wobei im letztern Falle die Temperatur des Kupferoxydsalzes jedoch nicht bis zur Siedhitze gesteigert werden darf, weil sich sonst basisches Salz seiner eigenen Säure abscheidet. Auch die stärkern Mineralsäuren erzeugen unter gewissen Umständen in den Lösungen der zuletzt genannten Kupferoxydsalze denselben Niederschlag. Alle diese Niederschläge sind basische Kupferoxydsalze von der allgemeinen Formel 2 (4CuO+Säure)+7HO.

1. *Schwefelsaures Salz* 2 ($4CuO.SO_3$)+7aq. wurde erhalten:

1) Durch Zusammenbringen siedend heisser Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und den essigsauren Salzen von K, Na, NH_3, Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd und Cu. In den meisten Fällen trat schon bei gewöhnlicher Temperatur bald nach dem Vermischen eine Trübung ein, die in 24 Stunden zu einem stärkern Niederschlag wird.

2) Durch Zusammenbringen von siedend heissen Lösungen von schwefelsaurem Kupferoxyd und ameisensaurem Natron, propionsaurem Natron und valeriansaurem Natron. Glycolsaures Natron, milchsaures Natron und milchsaures Zink reagirten nicht auf die Kupfervitriollösung.

3) Durch Zusammenbringen siedend heisser Lösungen der schwefelsauren Salze von K, Na, NH_3, Ca, Sr, Mg, Mn, Ni, Co, Zn, Cd, Ag, Cu, mit einer 95° warmen Lösung von essigsaurem Kupferoxyd.

4) Durch Vermischen einer nicht zu verdünnten Lösung von essigsaurem Kupferoxyd mit einem Tropfen Schwefelsäure und Kochen.

5) Durch Zusammenbringen von ameisensaurem propionsaurem valeriansaurem und milchsaurem Kupferoxyd mit siedender Glaubersalzlösung.

Der Niederschlag ist in Wasser völlig unlöslich und wird durch Wasser selbst in der Siedhitze nicht zersetzt. In verdünnten Säuren, auch in Essigsäure ist er leicht, in einer Kupfervitriollösung spurenweise, in einer Lösung von essigsaurem Natron durchaus nicht löslich. Der Niederschlag entsteht noch wenn die Lösung nur $^1/_{50,000}$ an essigsaurem Salz enthält. Er ist anfangs meist flockig, nimmt aber bald eine fast körnige Beschaffenheit an. Feucht ist er hellgrün, getrocknet und zerrieben aber so intensiv grün, dass er nach dem Schweinfurter Grün entschieden die schönste der unlöslichen Kupferverbindungen ist und unzweifelhaft als Farbe technische Verwendung finden kann. Der nach 1) dargestellte Niederschlag enthielt noch 0,69 Proc. essigsaures Natron, welches durch Auswaschen nicht entfernt werden konnte.

Die Bildung des Niederschlags erklärt der Verf. durch die Gleichung

$$3C_4H_3NaO_4 + 4(CuO.SO_3) + 3HO$$
$$= 3(NaO.SO_3) + 4CuO.SO_3 + 3C_4H_4O_4$$

Weder die Concentration der Lösungen noch die Mengenverhältnisse der Salze influiren auf die Zusammensetzung des Niederschlags.

2. *Salpetersaures Salz* $2(4CuO.NO_5) + 7HO$ wurde nach denselben 5 Methoden wie das schwefelsaure Salz dargestellt. Die Empfindlichkeit der Reaction zwischen salpetersaurem Kupferoxyd und essigsauren Salzen ist jedoch weit geringer, als die bei Anwendung von Kupfervitriol beobachtete. Die Farbe des Nieder schlags ist heller und weit unansehnlicher, als die der schwefelsauren Verbindung und beim Kochen mit Wasser, ja in geringem Grade schon unter Wasser von gewöhnlicher Temperatur wird er zersetzt und nimmt die schwarze Farbe des Kupferoxyd's an.

3. *Chlorsaures Salz.* Eine siedend heisse Lösung von chlorsaurem Kali erzeugt mit essigsaurem Kupferoxyd einen grünen Niederschlag, der ohne Zweifel basisch chlorsaures Kupferoxyd ist, beim Auswaschen, aber missfarbig wird und rasch in Kupferoxyd übergeht.

4. *Chlorverbindung* $2(3CuO.CuCl) + 7HO$. Das Verhalten des Kupferchlorid's zu den organischen Salzen ist ganz annalog dem des Sulfat's und Nitrats. Auch reine Salzsäure bewirkt in essigsaurem Kupfer die Entstehung des unlöslichen Niederschlags und zwar leichter und reichlicher als Schwefelsäure und Salpetersäure. Der Niederschlag gleicht in seinem Farbenton dem schwefelsauren Salze, ist aber schwer völlig rein zu erhalten, weil er sich sehr schwer absetzt und durch kaltes Wasser allmählich, rascher beim Kochen zersetzt wird.

Ameisensaure, propionsaure und valeriansaure Salze verhalten

sich gegen Chlorkupfer ganz wie gegen Kupfervitriol, glycolsaurer Baryt, glycolsaures Natron und milchsaures Natron reagiren auf CuCl nicht, milchsaures Zink giebt in der Siedhitze einen schwachen Niederschlag. Milchsaures Kupfer giebt beim Sieden mit Lösungen von KCl,NaCl und CaCl starke hellgrüne Niederschläge, jedoch nur wenn sie ziemlich concentrirt sind, mit Lösungen von MnCl, ZnCl und CuCl dagegen nur, wenn sie nicht gar zu concentrirt sind und meistens erst nach einiger Zeit.

Untersuchungen über den Cyansäure-Aether.

Von *M. Gal.*

(Compt. rend. 61, 527.)

Wenn man in vollständig trocknen Cyansäureäther trocknes *Salzsäuregas* leitet, bis dieses nicht mehr absorbirt wird, so erhält man eine zwischen 105 und 115° nicht ganz ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit. Das bei nochmaliger Destillation zwischen 108 und 112° Uebergehende zeigt die Zusammensetzung C_4H_5O,C_2NO,HCl. Der Cyansäureäther verhält sich also in diesem Falle, wie eine Basis. Die Flüssigkeit ist farblos und von scharfem Geruch, sie raucht leicht an der Luft, und zersetzt sich, ebenso wie bei der Behandlung mit Wasser, in salzsaures Aethylamin und Kohlensäure

$$C_4H_5O,C_2NO,HCl+2HO=C_4H_7N,HCl+2CO_2.$$

Bromwasserstoffsäure bildet mit Cyansäureäther eine Verbindung C_4H_5O,C_2NO,HBr die ebenfalls nicht ohne einige Zersetzung zwischen 118 und 122° siedet und sich analog der salzsauren Verbindung verhält. Beide in geschlossenen Röhren im Wasserbade erhitzt zersetzen sich vollständig, und geben unter Freiwerden von HCl resp. HBr Cyanursäureäther. Das Verhalten dieser Körper entspricht dem Verhalten der Verbindung von Cyansäure mit HCl, die sich mit Wasser in CO_2 und NH_4Cl zersetzt, und in verschlossenen Röhren erhitzt Salzsäure und Cyanursäure bildet.

Anders verhielt sich der von Cloëz durch Einwirkung von Chlorcyan auf Natriumalkoholat dargestellte isomere Cyansäureäther gegen HCl und HBr. Die Gase werden ebenfalls absorbirt, die entstehende dicke Flüssigkeit einen Tag in einem geschlossenen Gefäss sich selbst überlassen, gesteht jedoch zu einer weissen festen Masse, die im Wasserbade erhitzt ein, durch eine Kältemischung von Eis und Kochsalz zu verdichtendes, Gas entweichen lässt. Dasselbe erwies sich als Chloräthyl resp. Bromäthyl, während der feste Körper Cyanursäure war. Folgende Gleichung veranschaulicht die Reaction

$$3(C_4H_5O,C_2NO)+3HCl=C_6N_3O_3,3HO+3C_4H_5Cl.$$

Wegen dieses, allen anderen Säureäthern analogen, Verhaltens gegen HCl glaubt der Verf. den Cloëz'schen Aether als den wirklichen Cyansäureäther $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2N\end{matrix}\right\}O_2$ betrachten zu müssen, während er den durch die Einwirkung von ätherschwefelsaurem und cyansaurem Kali erhaltenen Körper für ein substituirtes Ammoniak von der Formel $N\left\{\begin{matrix}C_2O_2\\C_2H_5\end{matrix}\right.$ hält.

Ueber die Einwirkung des dreifachen Chlorphosphors auf Anilin.

Von *M. Tait.*

L'Institut. N° 1649, 254.

PCl_3 wirkt mit grosser Heftigkeit und starker Wärmeentwickelung auf *Anilin* ein. Letzteres muss daher mit Eis abgekühlt werden. Sehr bald erstarrt das Ganze zu einer körnigen, salbenartigen Masse, die in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Durch Lösen in Wasser und Filtriren durch ein nasses Filter wird das überschüssige Anilin abgeschieden. Die wässrige Lösung verdunstet man bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure. Sie erstarrt hierbei allmälig zu feinen Krystallen, die zwischen Fliesspapier abgepresst, mit Aether und Alkohol gewaschen und noch einmal umkrystallisirt werden. Sie sind in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich, diese Lösungen reagiren neutral. Die Zusammensetzung der Krystalle ist $(C_6H_6)_3PN_3,3HCl$, der Verf. nennt sie *salzsaures Phosphanilin.* Kali zerlegt die Krystalle, conc. Schwefelsäure bildet damit unter HCl-Entwickelung eine farblose Lösung, Salpetersäure oxydirt sie und liefert eine gelbe Lösung. Die Base leitet sich vom Anilin in der Weise ab, dass 3H in 3 Mol. Anilin durch den dreiwerthigen P vertreten sind. Ein *Platindoppelsalz* $C_{18}H_{18}PN_3,3HCl+3PtCl_2$ dieser Base wird erhalten, wenn man die mit HCl angesäuerte Lösung der salzsauren Verbindung mit $PtCl_2$ versetzt. Sehr bald scheiden sich Krystalle aus, die man mit wenig Alkohol und Aether wäscht und über Schwefelsäure trocknet. Kleine hellgelbe, körnige Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Zinkdoppelsalz. $2(C_{18}H_{18}PN_3.3HCl)+3ZnCl_2$. In eine mit HCl versetzte Lösung des salzsauren Salzes wurde reines Zink gebracht. Nach völliger Lösung des Letzteren wurde die Flüssigkeit bei etwa 93° verdunstet, von einigen ausgeschiedenen grünen Flocken abfiltrirt und dann über Schwefelsäure zur Krystallisation

hingestellt. Die erhaltenen Krystalle presste man zwischen Fliesspapier aus, wusch sie mit wenig Alkohol und Aether und trocknete sie über Schwefelsäure. Weisse, etwas zerfliessliche und in Alkohol lösliche Nadeln. Unlöslich in Aether, zerfliessen aber darin.

Bromwasser erzeugt in der wässrigen Lösung des salzsauren Phosphoranilins sofort einen braunen, *Tribromanilin* haltigen Niederschlag.

Chlorcadmium liefert in der concentrirten Lösung der salzsauren Base schuppige Krystalle eines in Wasser löslichen Doppelsalzes. — *Kupferchlorid* bildet ebenso schön-grüne, kleine Krystalle. — *Sublimat* erzeugt nur in der conc. Lösung der HCl-Verbindung sofort einen aus weissen, blättrigen Krystallen bestehenden Niederschlag. In verdünnten Lösungen entsteht erst beim Erhitzen ein krystallinischer Niederschlag. Letzterer Umstand ist um so auffallender, als alle anderen Salze des Phosphanilins sich beim Erhitzen zersetzen. —

Salzsaures Phosphanilin, mit Kali übergossen, entwickelt schon in der Kälte Anilingeruch, erzeugt aber keine Fällung. Als das salzsaure Salz mit Silberoxyd zerlegt wurde, erhielt man eine alkalische Lösung, die sich beim Verdunsten färbte und zersetzte. Das freie Phosphanilin scheint demnach eine sehr wenig beständige Verbindung zu sein und konnte nicht rein erhalten werden.

Massanalytische Bestimmung der Thonerde und der Phosphorsäure.

Von Dr. *E. Fleischer.*

(Zeitschr. f. anal. Chem. 4, 19).

Zur Bestimmung der Thonerde in löslichen Salzen ist ihr phosphorsaures Salz das geeignetste. Es ist sowohl in Wasser, als in verd. Essigsäure bei Gegenwart phosphorsaurer Salze so gut wie unlöslich und in verdünnten Lösungen, in denen Ammoniak keine Thonerde mehr anzeigt, geben phosphorsaure Salze noch eine deutliche Trübung. Der Niederschlag hat indess nur dann die constante Zusammensetzung $Al_2O_3PO_5$, wenn die mit essigsaurem Natron versetzte Thonerde-Lösung in die eines mit Essigsäure angesäuerten dreibasisch-phosphorsauren Salzes gegossen wird, damit immer phosphorsaures Salz im Ueberschuss vorhanden ist. Verfährt man umgekehrt, so hat der Niederschlag wechselnde Zusammensetzung und ist zur Bestimmung der Thonerde unbrauchbar. — Der Verf. gründet auf dieses Verhalten eine massanalytische Bestimmungsmethode der Thonerde. Zu dem Zweck wird

die Lösung, falls sie alkalisch ist, mit Salzsäure angesäuert, dann mit essigsaurem Natron versetzt, gemessen und ein Theil derselben in eine Quetschhahnbürette gefüllt. Hierauf giesst man eine beliebige aber gemessene Menge einer Phosphorsalzlösung von bekanntem Phosphorsäure-Gehalt in ein Becherglas und setzt so lange von der Thonerde-Lösung hinzu, als sich in einer abfiltrirten Probe noch ein Niederschlag bildet. Zum Herausnehmen und Filtriren dieser Probe bedient sich der Verf. einer Glasröhre, die an der einen Seite durch umgebundenes Papier verschlossen ist, durch welches hindurch die Flüssigkeit vorsichtig 1—2 Zoll hoch in die Röhre hineingesogen wird. Die nachher wieder durch das Papier auf ein Uhrschälchen ausfliessende Flüssigkeit wird auf diese Weise zweimal filtrirt und dadurch vollständig klar erhalten.

Selbstverständlich eignet sich dies Verfahren auch zur Bestimmung der Phosphorsäure mit einer Alaunlösung von bekanntem Gehalt.

Die phosphorsaure Normalflüssigkeit stellt der Verf. durch Auflösen reiner, nicht verwitterter Krystalle von Phosphorsalz NaO, $NH_4O,HOPO_5+8aq$ dar und fügt das gleiche Gewicht essigsaures Natron und etwas freie Essigsäure hinzu. Um scharfe Resultate zu erhalten, darf die Lösung nicht stärker als 0,1 normal sein. Die zur Phosphorsäure-Bestimmung anwendbare Alaunlösung wird am besten aus reinem Kali-Alaun bereitet. Man fügt der Lösung desselben etwas Salzsäure und essigsaures Natron im Ueberschuss hinzu. Auch hierbei ist es zweckmässig, die Lösung nicht stärker als 0,1 normal zu machen, so dass ein Liter 5,15 Grm. Al_2O_3 enthält.

Vor der Bestimmung der Thonerde müssen aus der Lösung die Salze der Schwermetalle und der eigentlichen Erden, die Kieselsäure, die Säuren des Arsens, Phosphorsäure und deren Salze, so wie nicht unzersetzt flüchtige organische Körper entfernt werden.

Versuche mit Ammonium-Amalgam.

Von *C. Wetherill.*

(Sillim. Amer. Journ. [2], 40, 160.)

Je flüssiger ein Natrium-Amalgam ist, um so mehr eignet es sich zur Darstellung von Ammonium-Amalgam. — In Ammoniaklösung bewirkt Na-Hg kein Anschwellen des Quecksilbers; dieses tritt aber sofort ein, sobald einige Tropfen Schwefelsäure oder Salzsäure hinzugefügt werden. — Stellt man NH_4-Hg in einem Reagenzglase dar, so steigt die Temperatur um 2 bis 3°. Hört die Volumvergrösserung des Quecksilbers auf, so fällt das Thermometer.

Presst man NH_4-Hg durch Musselin, so verwandelt es sich *augenblicklich,* ohne Temperaturerhöhung oder sonstige Erscheinung, in Quecksilber. — Bringt man einen Tropfen Salmiaklösung und etwas weiches Na-Hg auf eine Glasplatte, und presst eine andere Glasplatte darauf, so erscheint das NH_4-Hg netzförmig, wegen der vielen nun erst sichtbaren Gasblasen.

Erhitzt man Platinschwamm und taucht ihn in geschmolzenes Na-Hg, so bewirkt der so mit Na-Hg angefüllte Platinschwamm in Salmiaklösung wohl eine Entwicklung von H und NH_3, aber das Quecksilber schwillt nicht an.

Die Bildung des NH_4-Hg gelingt, wie es scheint, gleich gut mit Lösungen des salzsauren, oxalsauren und schwefelsauren und doppelt-schwefelsauren Ammoniaks, aber nicht mit *salpetersaurem Ammoniak.* Das Na-Hg bewirkt in der Lösung des Letzteren eine heftige Gasentwicklung, das Quecksilber bleibt aber in seiner gewöhnlichen Gestalt zurück. Bereitet man auf einer Glasplatte aus einem Tropfen Salmiaklösung und flüssigem Na-Hg etwas NH_4-Hg, so bewirkt der Zusatz einiger Tropfen salpetersauren Ammoniaks sofort ein Zusammenfallen des Quecksilbers, ohne dass sich gleichzeitig salpetrige Dämpfe entwickeln.

Behandelt man *oxalsaures Methylamin* mit Na-Hg, so tritt ein geringes Aufschwellen des Hg ein, aber nicht so stark wie bei dem gleichen Ammoniaksalz. Wird das gebildete Amalgam zwischen Glasplatten gepresst, so zeigt dasselbe, wegen der eingeschlossenen Gasblasen, ebenfalls ein netzartiges Ansehen, aber nicht so deutlich wie das NH_4-Hg.

Zur Erzeugung von genügend viel NH_4-Hg auf *elektrischem* Wege bedurfte es einer Batterie von 10 Bunsen'schen Elementen. — Legt man auf eine Glasplatte ein mit einer conc. Lösung von kohlensaurem Ammoniak getränktes Stück Filtrirpapier, darauf ein Quecksilberkügelchen und leitet nun durch Papier und Metall den elekt. Strom, so bildet sich das NH_4-Hg in der bekannten Gestalt, bedeckt man aber während des Durchleitens der Elektricität, das Amalgam mit einer Glasplatte, so vertheilt es sich in eine dünne Schicht. Da nun das Anschwellen des Hg verhindert ist, bildet sich in diesem Falle kein NH_4-Hg.

Aus salpetersaurem Ammoniak kann auch auf elektrischem Wege kein NH_4-Hg gebildet werden. — Ebenso wenig bildet sich Letzteres, wenn man bei den gewöhnlichen Darstellungen *Platinschwamm* in das Quecksilber taucht. Es entwickelt sich beim Durchgehen des elekt. Stromes nur Gas.

Aus obigen Versuchen, glaubt der Verf. schliessen zu können, dass:

1) das sogenannte *Ammonium-Amalgam* keine Verbindung von Quecksilber und Ammonium ist;

2) das Anschwellen des Quecksilbers auf einer Absorption von Gasblasen beruht;

3) die eigenthümliche Erscheinung des Gemisches auf eine katalytische Ursache zurück zu führen sei.

Beiträge zur Kenntniss der Graphitsäure.

Von Dr. *F. Gottschalk.*

(Jour. f. pr. Ch. 95, 321).

Bei der Darstellung der Graphitsäure wurde im Allgemeinen nach Brodie's Vorschrift verfahren. Ein inniges Gemenge von 1 Th. gereinigtem Graphit und 3 Th. chlorsaurem Kali wurde in einem mit Eiswasser gekühlten Kolben mit der nöthigen Menge Salpetersäure, anfänglich in kleinen Portionen und nach längeren Pausen, später rascher versetzt. Darauf das Wasserbad auf 50-60° und nachher auf 60-70° erhitzt. Nach beendigter Einwirkung wurde die meiste Salpetersäure und der darin gelöste Salpeter abdecantirt, der Rest des letztern durch wiederholtes Digeriren mit Salpetersäure von 1,28 spec. Gew. bei gelinder Wärme entfernt und die abfiltrirte Masse durch Abpressen, Waschen mit Alkohol, Schütteln mit Aether und schliessliches Erwärmen im Wasserbade völlig gereinigt. Sämmtliche Oxydationsproducte erschienen nach dieser Behandlung als lockere, staubtrockene Pulver. Der Verf. glaubt, dass dies Reinigungsverfahren dem von Brodie angegebenen vorzuziehen sei, weil es weit rascher zum Ziele führe. Es wurden die Producte von 9 successiven Oxydationen untersucht und die der 7 letzteren analysirt. Aus den gefundenen Zahlen zieht der Verf. den Schluss, dass, die von Brodie als Graphitsäure beschriebene Substanz $C_{11}H_4O_5$ noch nicht das Endproduct der Einwirkung sei, sondern bei weiterer Behandlung mit der oxydirenden Mischung schliesslich in eine Substanz von der Formel $C_{11}H_4O_6$ übergehe. Diese bildet eine rein gelbe, aus mikroskopischen homogenen, durchsichtigen Blättchen bestehende Masse, die sich am Lichte bräunt, im directen Sonnenlichte sogar schwärzt und sehr hygroskopisch ist. Die feuchte Masse röthet Lackmuspapier und löst sich etwas in Wasser. Aus der schwach gelblich gefärbten Lösung scheiden sich am Lichte, beim Verdunsten und auf Zusatz von Salzen oder verdünnten Säuren braune oder gelbe unkrystallinische Flocken ab. Auch in Alkohol löst sich die Graphitsäure etwas, dagegen nicht in Aether, Holzgeist, Terpentinöl,

Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Abgabe von Kohlensäure und Wasser. Concentrirte Lösungen von Alkalien, Kalk- und Barytwasser färben sie dunkel, beim Erhitzen fast schwarz. Beim Auswaschen der mit concentrirter Kalilauge erhitzten Graphitsäure läuft die Flüssigkeit anfänglich farblos, später braun durch und die auf dem Filter befindliche Masse schwillt sehr stark an. Wird die alkalische braune Flüssigkeit mit Essigsäure neutralisirt und gekocht, so scheiden sich braune Flocken ab und die Flüssigkeit wird wieder alkalisch, was auf die Zersetzung eines in verdünntem Alkali löslichen Alkalisalzes hindeutet. Die braune, auf dem Filter befindliche, mit kaltem Wasser rasch ausgewaschene Masse liess sich nach dem Trocknen bei 100° nur sehr schwer zerreiben und wurde dabei stark electrisch. Sie enthielt 11,2—12,31 Proc. Kali.

Aehnlich verhält sich die Graphitsäure gegen Ammoniak, nur findet schon beim Kochen in dem Masse, als das Ammoniak sich verflüchtigt Aufquellen und Lösung statt. Die Angaben Brodie's über das Verhalten zu Schwefelammonium und Zinnchlorür fand der Verf. bestätigt. Kalte englische Schwefelsäure färbt die Graphitsäure graugrün, auf Zusatz von Wasser wird sie wieder gelb; beim Kochen mit engl. Schwefelsäure tritt vollständige Zertetzung ein.

Ueber den Einfluss des Wasser's auf die chemische Wirksamkeit des Ozons.

Von Prof. *Fr. Schönbein.*

(Sitzungsber. der k. bayer. Akad. d. Wissensch. 1865, I, 190).

Der Verf. hat gefunden dass für die chemische Wirksamkeit des ozonisirten Sauerstoffs die Anwesenheit von Wasser eine unerlässliche Bedingung ist. Alle vom Verf. untersuchten Körper, welche durch feuchtes Ozon rasch oxydirt werden, wie z. B. Thalliumoxydul, metall. Thallium, metall. Silber, Arsen, Schwefelblei, Jodkalium, gelbes Blutlaugensalz, Manganoxydulsalze, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, organische Farbstoffe, Gerbsäure, Gallussäure und Pyrogallussäure, Guajakharz bleiben, wenn sie vollständig trocken sind, in ozonhaltiger Luft, die nur kurze Zeit mit reinem Vitriolöl in Berührung gestanden hat, vollständig unverändert. Dasselbe gilt für die den Ozon gebunden enthaltenden sogenannten Ozonide. Diese besitzen z. B. das Vermögen, die schweflige Säure sofort zu Schwefelsäure zu oxydiren, aber dies geschieht nur bei Anwesenheit von Wasser. In wasserfreiem Zustande verhalten sie sich jedoch gegen das trockne schwefligsaure Gas ebenso indifferent, wie das wasserfreie Ozon. Das Schwefelwassertoffgas

wird durch eine Anzahl sauerstoffhaltiger Verbindungen augenblicklich zerstört, besonders ausgezeichnet in dieser Hinsicht sind die Permanganate, aber selbst diese so kräftig oxydirenden Salze bleiben, wenn sie völlig wasserfrei sind (wie fein dieselben auch sonst vertheilt sein mögen), im trocknen Schwefelwasserstoffgas völlig unverändert. Der Verf. hat in diesem Gase tagelang Streifen von Fensterglas verweilen lassen, welche mit einer Hülle von vollkommen wasserfreiem Kalipermanganat umgeben waren, ohne dass deren rothe Färbung im Geringsten verändert oder das Schwefelwasserstoffgas zerstört worden wäre, Der Verf. kann den Einfluss des Wassers bei den besprochenen Oxydationen noch nicht erklären, die Vermuthung aber, dass es die Oxydation deshalb einleite, weil es das Ozon durch Lösung flüssig mache und in innigere Berührung mit den oxydirbaren Materien bringe, ist unhaltbar, weil nach des Verf's Versuchen der ozonisirte Sauerstoff sich so gut wie gar nicht in Wasser auflöst. —

Der Verf. hält es für wahrscheinlich, dass gewisse Wirkungen des Chlors, wie z. B. das Zerstören organischer Farbstoffe, welche nur bei Gegenwart von Wasser stattfinden, eine ähnliche Ursache haben und nicht, wie es jetzt ziemlich allgemein geschieht, auf eine Wasserzersetzung durch das Chlor zurück zu führen seien.

Untersuchungen über die Niobverbindungen.

Von *C. Marignac.*

(Archives des sc. phys. et nat. 23, 167 und 249.)

Nach der Ansicht des Verf's.[1]) enthält Rose's Unterniob Sauerstoff. Um die Gegenwart des Letzteren nachzuweisen, braucht man nur das weiter beschriebene Salz $NbOFl_3.2KFl$[2]) in Flusssäure zu lösen. Es entsteht hierbei $NbFl_5.2KFl$, welches beim Schmelzen mit Bleioxyd keinen Gewichtsverlust erleidet, und in Wasser gelöst, wieder in HFl und $NbOFl_3 2KFl$ zerfällt.

Aus den *Columbiten* von Haddam und Bodenmais hat der Verf. eine ansehnliche Menge *Fluor-Tantalkalium* abscheiden können. Je höher das spec. Gew. der Columbite war, desto mehr Tantal konnte in ihnen nachgewiesen werden. Daraus erklären sich denn auch die Abweichungen, welche Kobell an der Niobsäure aus bodenmaiser Columbiten wahrgenommen hat. Das *Fluor-Tantalkalium* zeigte die Zusammensetzung ($TaFl_5.2KFl$) und genau die Krystallform der analogen Niobverbindung, unterscheidet sich aber von Letzterem wesentlich durch die viel geringere Löslichkeit in Wasser. Die isomorphe Vertretung des Niobs und Tantals in den Columbiten ist daher natürlich.

1) D. Z. H 9, 265. 2) $O = 16$, $Fl = 19$.

Kocht man *Niobsäurehydrat* (so nennt der Verf. von jetzt ab Rose's Unterniobsäure) mit Salzsäure, so ist in der filtrirten Flüssigkeit nur wenig Niobsäure enthalten. Auf Zusatz von Zink färbt sich das Filtrat braun und scheidet nach längerer Einwirkung, oder auf Zusatz von Ammoniak, *braunes Oxyd* ab. Der in con. HCl fast unlösliche Filterrückstand, löst sich leicht in Wasser, die filtrirte, klare Flüssigkeit wird durch Zink intensiv blau gefärbt und scheidet mit der Zeit *blaues Oxyd* ab. Beide Oxyde gehen übrigens wieder durch Schmelzen mit Kalium-Bisulfat und Behandeln mit HFl, in die bekannten Niobverbindungen über.

Das Atomgewicht des Niobs hat der Verf. aus der Zusammensetzung des Fluor-Niobkaliums $2KFl.NbFl_5+H_2O$ abzuleiten gesucht. Eine grosse Menge dieses Salzes wurde der fraktionnirten Krystallisation unterworfen. Aus den verschiedenen Anschüssen ergaben sich für Nb_2O_5 Zahlen, die zwischen 266 und 268 schwankten. Als in gleicher Weise mit aus amerikanischen Columbiten dargestellten $NbOFl_3.2KFl$ verfahren wurde, sank bei den letzten Krystallisationen dieser Werth sehr rasch auf 250. Dieses Salz zeigte überdies eine 5 bis 6 Mal geringere Löslichkeit als die gewöhnlichen Niobverbindung und zeigte dieselben Abweichungen auch, nachdem es mit Kalium-Bisulfat geschmolzen war. Wurde es hierauf sorgfältig gewaschen, in HFl gelöst und die Lösung mit KFl versetzt, so erhielt man wieder dasselbe eigenthümliche Salz. Schmilzt man das Kaliumniob-Oxyfluorid mit Kaliumbisulfat, so wird bei dem darauf folgenden Kochen der Schmelze mit Wasser alle Niobsäure gefällt. Verfährt man in gleicher Weise mit den oben erwähnten abnormen Salze und dampft das Filtrat, von der gefällten Säure, ein, so trübt es sich und das schwefelsaure Kali hinterlässt beim Wiederauflösen in Wasser, einen erheblichen Rückstand. Diese eigenthümliche Säure schien weder Zinnsäure, noch Titansäure oder Wolframsäure zu sein. Ihre geringe Menge gestattete einstweilen keine weitere Prüfung. — Jedenfalls berechtigt dieser Umstand das höchste Atomgewicht als das richtigere anzunehmen und der Verf. setzt daher $Nb_2O_5=268$ und also $Nb=94$.

Niobsäure Nb_2O_5. Der Verf. hat in dem spec. Gew. dieser Säure von verschiedenem Ursprunge keine Schwankungen beobachtet. Die durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat abgeschiedene Säure hat nach dem Glühen ein sp. Gew. $=4{,}37-4{,}46$. Die durch anhaltendes Glühen des Ammoniumniob-Oxyfluorids hatte das spec. Gew. $=4{,}51-4{,}53$.

Die Niobsäure liess sich nicht höher oxydiren. Das niobsaure Kali wurde ebenso wenig durch Schmelzen mit Salpeter, als durch Schmelzen mit Cyankalium verändert.

I. *Niobsaures Kali.* $3Nb_2O_5.4K_2O.4H_2O+12H_2O$[1]. Den Angaben von Rose und Hermann entgegen hat der Verf. dieses Salz stets und selbst bei Anwendung geringer Mengen, in schönen und grossen Krystallen erhalten können. Niobsäure wurde mit dem 2—3 fachen ihres Gewichts an kohlensaurem Kali zusammengeschmolzen und die Lösung der Schmelze im Vacuum verdunstet.

Das Salz krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen. Die Krystalle sind durchsichtig, glänzen ziemlich stark und verwittern leicht an der Luft. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmelzen sie erst in ihrem Krystallwasser und färben sich dann bei Rothgluth gelb, ohne zu schmelzen. Bei 100° verlieren sie $12H_2O$.

II. Ein Salz $7Nb_2O_5.8K_2O.9H_2O+23H_2O$ bildet sich durch langsames Verdunsten der Lösung des vorigen Salzes. Ziemlich grosse, oktaëdrische Krystalle, deren Zusammensetzung sich durch weiteres Umkrystallisiren nicht ändert. Da sie leicht übersättigte Lösungen bilden, die dann plötzlich erstarren, so ist es schwer durch Umkrystallisiren wieder grosse Krystalle zu erhalten. — Würde in die Lösung dieses Salzes Kohlensäure geleitet, so fiel eine kleine Menge eines sauren Salzes heraus. Aus dem eingedampften Filtrat konnte aber kein krystallisirtes Salz abgeschieden werden.

III. $2Nb_2O_5.3K_2O+6H_2O+7H_2O$. Entsteht durch langsames Verdunsten einer mit viel Kali zersetzten Lösung eines der vorigen Salze. Scharfe oktaëdrische Krystalle, die rasch an der Luft verwittern.

IV. Kocht man eine Lösung von Kaliumniob-Oxyfluorid mit Kaliumcarbonat, so wird fast alle Niobsäure in Form eines pulverigen, in Wasser fast unlöslichen Salzes gefällt, welches bei 100° getrocknet, nach der Formel $3Nb_2O_5.K_2O.5H_2O$ zusammengesetzt ist. —

V. Versetzt man eine Lösung von niobsaurem Kali mit natronhaltiger Kalilauge, so entsteht ein weisser, pulveriger Niederschlag: $3Nb_2O_5.3K_2O.Na_2O.9H_2O$ (bei 100°), der in der alkalischen Flüssigkeit unlöslich, in Wasser äusserst wenig löslich ist.

Niobsaures Natron wurde nur in pulverigen, krystallinischen Salzen gewonnen, deren Zusammensetzung sich durch das Waschen fortwährend änderte.

Kaliumniob-Oxyfluoride. Nur eins dieser Salze ($NbOFl_3.2KFl+H_2O$) ist beständig und ändert sich nicht durch Umkrystallisiren. Alle sind in einer gesättigten Lösung von KFl vollkommen unlöslich.

Nach Rose sollen sich heisse Lösungen dieser Salze beim Erkalten trüben, sobald man nicht genug HFl zusetzt. Dieses tritt aber nach dem Verf. nur dann ein, wenn die Salze durch Tantalverbindungen verunreinigt sind.

1) Das durch ein + bezeichnete Krystallwasser entweicht bei 100°.

Die Bestimmung der Niobsäure und des Kalis in diesen Salzen geschah durch Glühen mit Schwefelsäure. Zur Bestimmung des Fluors wurde die Niobsäure mit Ammoniak gefällt und im Filtrat das Fluor als Fluorcalcium gefällt. Die Methode gibt indess nur annähernde Resultate, denn die Niobsäure filtrirt schlecht und ist schlecht zu waschen, überdiess ist die Fällung durch Ammoniak nicht vollständig. Mit dem Fluorcalcium fällt immer etwas Niobsäure nieder und die zuerst gefällte Niobsäure hält hartnäckig Kali zurück. — Die Fällung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gab keine befriedigenden Resultate. Der Niederschlag schien zuweilen fluorhaltig zu sein.

A. *Normales, blättriges Salz.* $NbO\,Fl_3 . 2KFl + H_2O$. Es gleicht ausserordentlich den analogen Titan- und Wolframverbindungen, mit denen es isomorph ist. Aus der wässrigen Lösung scheidet es sich in äusserst dünnen Blättchen aus. Selbst mässig concentrirte Lösungen gestehen desshalb beim Erkalten zu einer fast gelatinösen Masse. Auf dem Filter zieht sich aber Letztere sehr zusammen und hinterlässt glänzende, talkähnliche Blätter. Bei Gegenwart eines kleinen Ueberschusses an HFl erhält man dünne, aber doch messbare Krystalle.

Das Salz verliert bei 100° sein Wasser. Es kann dann auf 180—200° ohne Zersetzung erhitzt werden und schmilzt, unter Verbreitung eines sauren Geruches, bei Rothgluth. Es löst sich in 12, 5—13 Thl. Wasser von 17—21°. In siedendem Wasser ist es viel leichter löslich. Ueberschüssige HFl erhöht etwas seine Löslichkeit.

B. *Kubisches Salz:* $NbOFl_3 . 3.KFl$. Bildet sich durch Zusatz von überschüssigem KFl zur Lösung des vorigen Salzes. Die Krystalle sehen ganz wie Würfel aus. verhalten sich aber nicht so bei der optischen Prüfung. Die Winkelmessungen ergaben 90° —90°30. Bei 100° verliert das Salz nichts an Gewicht, nur sehr wenig beim Schmelzen bei Rothgluth. — Beim Umkrystallisiren aus Wasser, geht es in das vorige Salz über. In seiner Krystallform zeigt es eine grosse Aehnlichkeit mit den Salzen $ZrFl_4 . 3KFl$; $SiFl_4 . 3NH_4Fl$ und $TiFl_4 . 3NH_4Fl$.

C. *Nadelförmiges Salz* $NbOFl_3 . 3KFl . HFl$. Bildet sich in Lösungen, die überschüssiges KFl und HFl enthalten. Aus concentrirten Lösungen erhält man feine Nadeln, aus verdünnteren prismatische Krystalle. Das Salz verliert nichts bei 100°; beim Schmelzen für sich entweicht 1 FlH, mit Bleioxyd geschmolzen zeigt es nur 2,8% Verlust (statt 5,5% für 1 FlH).

D. *Hexagonales Salz* $3\,NbOFl_3 . 5KFl . HO_2$. Versetzt man eine Lösung von Niobsäure in HFl mit einer ungenügenden Menge KFl, so krystallisirt zuerst das Salz A. Beim Concentriren der

Mutterlauge, scheidet sich dann dieses Salz D ab. Es verliert das Wasser nur unvollständig bei 100°, in höherer Temperatur entweicht HFl. Das Wasser wurde durch Schmelzen mit PbO bestimmt. — Beim Erhitzen auf dem Platinblech decrepitirt es, schmilzt dann leicht, wird endlich fest und färbt sich gelb, wird aber beim Erkalten wieder weiss.

E. *Prismatisches Salz.* $3NbOFl_3 . 4KFl + 2H_2O$. Bildet sich in der Mutterlauge des vorigen Salzes, sobald der Ueberschuss an Fluorniob ein noch grösserer ist. Verliert das Wasser erst bei 180° vollständig.

Fluorniobkalium. $NbFl_5 . 2KFl$. Entsteht sehr leicht durch Auflösen des Salzes A in erwärmter HFl. Beim Erkalten scheiden sich kleine nadelförmige, meist warzenförmig gruppirte Krystalle aus. Bei 100° verlieren sie nichts an Gewicht. Ebensowenig durch Schmelzen mit Bleioxyd. Löst man sie in heissem Wasser, so zerfallen sie in HFl und sich ausscheidendes Salz A.

Natriumniob-Oxyfluorid. Konnte nicht in gut bestimmten Krystallen erhalten werden. Es schieden sich nur krystallinische Krusten ab. Es scheinen wenigstens *zwei* Verbindungen zu existieren, wahrscheinlich $NbOFl_3 . 2NaFl + 2H_2O$ und $NbOFl_3 . NaFl + H_2O$. Auch beim Auflösen dieser Salze in HFl wurden nur krystallinische Krusten erhalten.

Ammoniumniob-Oxyfluoride. Meist gut krystallisirte Salze. Sie haben nur in hohem Grade die Eigenschaft zu kriechen.

A. *Blättriges Salz.* $NbOFl_3 \, 2NH_4Fl$. Ist wie auch das Kalisalz die beständigste Verbindung; krystallisirt aber anders, nämlich in geraden rhombischen Prismen und ist daher vollkommen isomorph mit der Wolframverbindung $WO_2Fl_2 . 2NH_4Fl$ — Es verliert bei 180° nichts an Gewicht.

B. *Kubisches Salz.* $NbOFl_3 . 3NH_4Fl$. Kleine, sehr scharfe, *reguläre* Krystalle. Verlieren bei 100° nichts. Sie sind isomorph mit der Zirkonverbindung $ZrFl_4 . 3NH_4Fl$.

C. *Hexagonales Salz.* $3NbOFl_3 . 5NH_4Fl . H_2O$. Bildet sich bei Gegenwart eines Ueberschusses von Fluorniob. Kurze hexagonale Prismen. Bei 100° verliert das Salz das Wasser nur sehr langsam und unvollständig, bei höherer Temperatur entweicht zugleich HFl.

D. *Rectanguläres Salz.* $NbOFl_3 . NH_4Fl$. Krystallisirte aus der Mutterlauge des vorigen, bei Gegenwart eines sehr grossen Ueberschusses an Fluorniob. Blieb bei 150° unverändert.

Fluorniobammonium $NbFl_5 . 2NH_4Fl + NbOFl_3 . NH_4Fl$ (lufttrocken). Eine sauerstofffreie Verbindung darzustellen gelang nicht. Beim Auflösen des Salzes A in viel HFl, krystallisirte beim Erkalten obiges Salz in warzenförmig vereinigten kleinen und sehr

dünnen Prismen. Das blos zwischen Papier abgepresste Salz, schien Krystallwasser ($1H_2O$) zu enthalten.

Zinkniob-Oxyfluorid. $NbOFl_3$. Zu $Fl_2 + 6H_2O$. Unter den verschiedensten Bedingungen wurde immer nur dieses Salz erhalten. Das Salz hat dieselbe Krystallform, wie die entsprechende Si-, Sn- u. Ti-Verbindung. — Es scheint erst bei 180° alles Wasser zu verlieren, stösst aber bei dieser Temperatur schon saure Dämpfe aus.

Kupfersalz. $NbOFl_3 . CuFl_2 + 4H_2O$. Auch hier konnte nur ein Salz erhalten werden. Es krystallisirt, wegen seiner bedeutenden Löslichkeit nur aus einer syrupförmigen Lösung. Die Krystalle sind schön blau und stark glänzend. Sie bleiben bei 100° unverändert. Sie sind isomorph mit der entsprechenden Ti- und Wo-Verbindung.

Bekanntlich sind des Verfasser's Ansichten über die Niobverbindungen bestätigt worden durch Deville und Troost (d. Ztsch. H. 15, 462), welche durch die Dampfdichtebestimmung des Niob-Chlorids und Oxychlorids zu den Formeln $NbCl_5$ und $NbOCl_3$ gelangten. Aus diesen Formeln ergiebt sich aber, dass aus Beiden nur *einerlei* Niobsäure entstehen kann. Der Verfasser hat daher krystallisirtes, gelbes und von Deville dargestelltes Niobchlorid analysirt und genau die Zusammensetzung Nb_2Cl_5 dafür gefunden. Die daraus abgeschiedene Niobsäure wurde in Fluorkalium-Doppelsalz umgewandelt und bis zum letzten Tropfen nur Krystalle des früher beschriebenen blättrigen Oxyfluorids A erhalten. Deville's Präparat erwies sich auch als vollkommen tantalfrei. Rose's Irrthümer sind nun leicht einzusehen. Er stellte seine Säuren durch Zerlegen der Chloride mit Wasser dar. Sein *weisses* Chlorid war reines Oxychlorid. $NbOCl_3$. Aber sein *gelbes* Chlorid war mit Tantalchlorid gemengt. Wie leicht hierbei Rose einer Täuschung unterliegen konnte, beweisen die folgenden Bestimmungen Deville's:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Niobchlorid	194°	240,5°.
Tantalchlorid	203°	226°.

Untersuchungen über Tantal und Niobium sowie über Ilmenium, ein neues Metall.

Von *R. Hermann.*

(Journ. f. pr. Ch. 95,65.)

Der Verfasser hat seine seit dem Jahre 1845 unterbrochenen

Untersuchungen über die Tantametalle wieder aufgenommen und dabei sogleich gefunden, dass das Ilmenium, dessen Säure in dem sibirischen Niob-Mineralien enthalten ist, als ein selbständiges Metall betrachtet werden müsse. Dies zeigt sich schon beim Vergleich der spec. Gewichte Tantal = 10, 78, Niobium = 6, 27 — 6, 67, Ilmenium = 3,63 Tantalsäure = 7,00, niobige Säure = 5,00, Ilmensäure = 3,81. Auch das Löthrohrverhalten dieser Säuren ist verschieden. Tantalsäure giebt mit Phosphorsalz in der äusseren und inneren Flamme ein farbloses Glas. Niobige-Säure gibt in der äusseren Flamme ein auch in der Hitze farbloses, in der innern Flamme bei starker Sättigung und langem Blasen ein braunes Glas. Bringt man in dieses eine neue Portion niobige Säure, so wird das braune Oxyd von der niobigen Säure zu violettem Oxyd oxydirt und man erhält ein schön violettes, bei gewissen Verhältnissen auch blaues Glas. — Ilmensäure gibt in der äussern Flamme ein in der Hitze goldgelbes, beim Erkalten farbloses Glas, in der innern Flamme wird es braun und zwar viel leichter und rascher als mit niobiger Säure, violette und blaue Gläser lassen sich nicht hervorbringen.

Scheidung der drei Säuren. Das spec. Gewicht der aus den verschiedenen Niobmineralien abgeschiedenen Säuren schwankt zwischen 3,95 — 5,71. Daraus schon folgt, dass diese Säuren nicht, wie Rose annahm, blos aus niobiger Säure bestehen können. Schon a priori lässt sich sagen, dass alle Säuren deren spec. Gewicht beträchtlich höher als 5,0 ist, neben den andern Säuren Tantalsäure enthalten, und dass allen Säuren, deren spec. Gewicht beträchtlich niedriger als 5,0 ist, Ilmensäure beigemengt ist. Die Gegenwart von Tantal- und Ilmensäure lässt sich auch durch Kochen mit starker Salzsäure und Zinnfolie nachweisen; v. Kobell fand, dass die Säurehydrate vieler Niobmineralien sich dabei blau färben und dann mit Wasser saphirblaue filtrirbare Lösungen geben, die erst nach einiger Zeit durch den oxydirenden Einfluss der Luft wieder farblos werden. Diese Erscheinung wird vorzugsweise durch die Gegenwart von niobiger Säure bewirkt, Ilmensäure verhält sich ähnlich, nur ist die blaue Farbe weniger intensiv und verschwindet viel rascher. Die Tantalsäure wird bei gleicher Behandlung grau, die Flüssigkeit bleibt bei Wasserzusatz unverändert und geht farblos durch's Filter. Ein Gemenge von Tantalsäure und niobiger Säure wird blau, aber auf Wasserzusatz bleibt die Säure grösstentheils ungelöst und beim Filtriren erhält man eine farblose Lösung während auf dem Filter ein blauer an der Luft rasch weiss werdender Niederschlag bleibt. Dies Verhalten zeigen die Säuren des Tantalit's und des Columbit's von Bodenmais. Beide müssen also Gemenge von Tantalsäure und no-

biger Säure sein. — Einen Gehalt an Ilmensäure erkennt man leicht an der gelben Färbung der Lösungen, mögen diese durch Schmelzen mit Phosphorsalz oder mit saurem schwefelsaurem Kali oder durch Lösen des Hydrat's in starker Salzsäure bewirkt worden sein.

Zur Trennung der Tantalsäure von der niobigen Säure und Ilmensäure werden die Niobmineralien zuerst mit der 6fachen Menge saurem schwefelsaurem Kali bis zur klaren Lösung geschmolzen, die Schmelze wird mit kochendem Wasser behandelt und die ungelösten, gut ausgewaschenen Sulfate noch feucht mit Schwefelammonium digerirt, darauf wieder erst mit Wasser und dann mit schwacher Salzsäure gut ausgewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet. Eine Quantität dieser Sulfate, welche 20 Gran wasserfreie Säure enthält, wird jetzt mit 240 Gran einer 10 proc. Lösung von Natronhydrat einmal aufgekocht, 7 Unzen Wasser hinzugefügt und wieder zum Kochen erhitzt. Niobige Säure und Ilmensäure bilden Natronsalze, die sich lösen, Tantalsäure bleibt grösstentheils ungelöst. Um aber alle Tantalsäure zu erhalten, muss die Lösung wieder durch Salzsäure und Ammoniak gefällt werden, die Hydrate wieder in Sulfate verwandelt, abermals mit Natronlauge behandelt und diese Operation so oft wiederholt werden, als sich dadurch noch Tantalsäure abscheiden lässt.

Zur Trennung der Ilmensäure von der niobigen Säure wird eine Quantität der von Tantalsäure befreiten Sulfate, welche 20 Gran wasserfreie Säure enthält, durch Kochen mit Natronlauge und Zusatz einer hinreichenden Menge von kochendem Wasser gelöst. Die filtrirte klare Lösung wird durch Salzsäure und Ammoniak gefällt, abfiltrirt. Die Hydrate noch nass mit 5 Unzen ClH von 1,175 spec. Gewicht zum Kochen erhitzt und 13 Unzen kochendes Wasser hinzugefügt. In der ganz klaren noch heissen Flüssigkeit wird dann 1 Unze schwefelsaures Kali gelöst und mit Natron neutralisirt. Das hierbei gebildete Sulfat wird abfiltrirt, oberflächlich ausgewaschen, noch nass mit 5 Unzen Salzsäure von 1,09 spec. Gewicht zum Kochen erhitzt und 13 Unzen kochendes Wasser hinzugesetzt. Das Sulfat der Ilmensäure wird gelöst, das der niobigen Säure bleibt fast vollständig ungelöst. Bei Gemengen beider Säuren hält jedoch die ungelöste niobige Säure stets etwas Ilmensäure zurück, während die gelöste Ilmensäure nicht ganz frei von niobiger Säure ist. Um beide Säuren in ganz reinem Zustande darzustellen, müssen aus diesen vorläufig durch Salzsäure geschiedenen Sulfaten Natronsalze dargestellt und diese durch wiederholtes Krystallisiren gereinigt werden.

Zusammensetzung der tantalähnlichen Säuren verschiedener Mineralien:

1) *Tantalit von Kimito*: Spec. Gewicht der Säure 7,36, besteht aus: Tantalsäure = 86,7 Proc. und niobiger Säure = 13,3 Proc.

2) *Columbit von Bodenmais*. Spec. Gewicht des Minerals 6,29, spec. Gew. der Säure 5,71 besteht aus: Tantalsäure = 31,17 Proc., niobiger Säure: 53,19 Proc. und Ilmensäure = 5,64 Proc. Die widersprechenden Angaben über den Tantalsäuregehalt des Columbits von Bodenmais erklärt sich dadurch, dass in Bodenmais Columbite von verschiedener Zusammensetzung vorkommen, von denen einige keine Tantalsäure enthalten.

3) *Columbit von Middletown*. Spec. Gew. des Minerals = 5,80, spec. Gew. der Säure = 5,10 besteht aus: niobiger Säure = 76,76 Proc. und Ilmensäure = 23,24 Proc.

4) *Samarskit von Miask*. Spec. Gew. des Minerals = 5,64, spec. Gew. der Säure = 4,91 besteht aus: niobiger Säure = 59,0 Proc, und Ilmensäure = 41,0 Proc.

5) *Yttroilmenit von Miask*. Spec. Gew. des Minerals = 5,39 — 5,45, spec. Gew. der Säure = 4,88, besteht aus: niobiger Säure = 43,2 Proc. und Ilmensäure = 56,8 Proc.

6) *Pyrochlor von Miask*. Spec. Gew. des Minerals = 4,20 —4,28, spec. Gew. der Säure 4,20, besteht aus: niobiger Säure = 22,1 Proc. und Ilmensäure = 77,9 Proc.

7) *Aeschynit*. Spec. Gew. des Minerals = 4,95 — 5,08, spec. Gew. der Säure = 3,95 — 4,20. Eine Probe von Säure mit dem spec. Gew. 3,95 enthielt: niobige Säure = 7,50 Proc. und Ilmensäure = 92,5 Proc.

Die spec. Gewichte der Säuren solcher Niobmineralien die keine Tantalsäure enthalten, stehen in einer directen Beziehung zu ihrem Gehalt an Ilmensäure. *Atomgewicht des Niobiums*. Zur Bestimmung desselben diente das als schneeweisse, schwammige Masse erhaltene *niobige Chlorid* $NbCl_3$ und das *niobigsaure Natron*, welches der Verf. in kleinen glasglänzenden Prismen $NaONb_2O_3 + 5HO$ und in blättrigen, reifähnlichen Aggregaten, bisweilen auch in ganz regelmässig ausgebildeten, gleichwinkligen, sechsseitigen Tafeln $NaONb_2O_3 + 7HO$ erhielt. Aus dem $NbCl_3$ ergab sich für das Atomgewicht die Zahl 663,75, aus den Natronsalzen 656,50, also im Mittel 660 [1]).

Atomgewicht des Ilmeniums. Das Chlorid ergab die Zahl 659,35, das einfach — ilmensaure Natron 650,2; im Mittel also 654,7.

Specielle Untersuchung des Ilmenium's und einiger seiner Verbindungen. 1) *Ilmenium*. Wird erhalten durch Schmelzen von Ilmen-

1) = 52,8 (für H=1), Rose fand 610,37 = 48,8, Marignac (diese Zeitschr. N. f. I, 265) 46,5. Nach Marignac (l.c.) Deville u. Troost (diese Zeitschr, N. f. 1,462) u. Blomstrand (diese Zeitschr. N. f. I 543) enthält das vom Verf. analysirte Chlorid Sauerstoff. F.

fluoridnatrium mit Natrium unter einer Decke von Chlorkalium und Auswaschen mit warmen Wasser. Es ist ein eisengraues Pulver von 3,63 spec. Gew., nimmt beim Reiben keinen Glanz an, verbrennt an der Luft, erhitzt zu Ilmensäure und wird von Flusssäure schon in der Kälte unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Wird die Reduction im Platintiegel vorgenommen, so wird dieser stark angegriffen und man erhält ein Ilmenium, welches beim Lösen in Flusssäure einen schwarzen pulverförmigen Rückstand hinterlässt, der auch beim Kochen mit Flusssäure und Salpetersäure nicht gelöst wird und beim Erhitzen an der Luft zu einem grauen Gemisch von Ilmensäure und Platin verbrennt.

2) *Stickstoffilmenium* bildet sich beim Erhitzen von Ilmenchlorid in trocknem Ammoniak. Schwarzes Pulver, das beim Erhitzen sich entzündet und wie Zunder verglimmt unter Bildung von Ilmensäure.

3) *Schwefelilmenium* wird als graphitähnliches, graues, abfärbendes Pulver erhalten, wenn man über glühende Ilmensäure Schwefelkohlenstoffdämpfe leitet. Es löst sich nicht in Schwefelalkalien und verbrennt an der Luft mit blauer Flamme. Die Analyse ergab die Formel $Il_5 S_6$ ($= 3 Il S + Il_2 S_3$), entsprechend der des Schwefeltantal's von Berzelius Ta_5S_6 und der des Unterschwefelniob's von Rose Nb_5S_6.

4) *Ilmenchlorid* Il_2Cl_3. Ilmensäure wird mit der dreifachen Menge Kohle und so viel Zucker vermischt, dass nach dem Glühen eine zusammenhängende Masse entsteht und diese im trocknen Chlorstrome erhitzt. Das gebildete Gemenge von Ilmenchlorid und Ilmenacichlorid wird in einer an einem Ende verschlossenen Glasröhre für sich erhitzt, wobei reines Ilmenchlorid in lichtgelben Krystallnadeln sublimirt, während das Acichlorid zurück bleibt. Es löst sich leicht in Salzsäure zu einer gelben Flüssigkeit. Ein Chlorid mit 2 At. Cl konnte der Verf. nicht erhalten.

5) *Ilmenium und Fluor.* Ilmenium und Ilmensäurehydrat lösen sich leicht in Flusssäure und nach dem Verdunsten bis zur Syrupconsistenz bilden sich klare Krystalle von *Ilmenfluorid-Fluorwasserstoff*, die beim Erwärmen unter Verlust der freien Säure weiss und undurchsichtig werden, bei stärkerm Erhitzen Dämpfe von Ilmenfluorid entwickeln und schliesslich Ilmensäure zurücklassen. Durch Auflösen von 3 Th. Na Fl u. 4 Th. Il_2O_3 in Flusssäure und Verdunsten erhält man ein krystallinisches Pulver von *Ilmenfluoridnatrium*, welches beim Erhitzen im bedeckten Tiegel Ilmenfluorid abgiebt.

6) *Ilmenium und Sauerstoff.* Es existiren 4 Oxyde: a) *graues Oxyd* $Il_5 O_7$ ($= Il O + 2 Il_2O_3$), bildet sich durch Glühen von Ilmensäure in Wasserstoff, wobei diese sich blaugrau färbt. Die niobige

Säure liefert bei gleicher Behandlung ein analog zusammengesetztes schwärzlich aschgraues Oxyd Nb_5O_7. — b) *Blaues Oxyd* ist wahrscheinlich in den mit Zinn und Salzsäure erhaltenen blauen Lösungen enthalten, lässt sich aber nicht isoliren. — c) *Braunes Oxyd* wird durch Behandlung einer Lösung von Ilmensäure in Salzsäure mit Zink unter Abschluss der Luft erhalten. Die Lösung färbt sich braun und nach Sättigung der freien Säure durch das Zink scheiden sich braune Flocken des Oxyd's ab, die an der Luft sich rasch oxydiren und weiss werden. — d) *Ilmensäure* Il_2O_3. Im geglühten Zustande ist die Säure unlöslich in Säuren, nur Flusssäure oder besser ein Gemenge von Flusssäure und Schwefelsäure lösen sie auf. Das frisch gefällte Hydrat löst sich in ClH von 1,175 schon in der Kälte mit gelber Farbe. Auch durch Schmelzen mit der 8fachen Menge von saurem schwefelsaurem Kali wird die geglühte Ilmensäure gelöst. — Aus ihren Lösungen in Salzsäure und Flusssäure wird die Ilmensäure durch Ammoniak und Schwefelammonium als Hydrat gefällt, welches einen der Thonerde ähnlichen aufgequollenen Niederschlag bildet, der zu gelblichen Stücken austrocknet. Ueber Schwefelsäure getrocknet, bestand es aus Il_2O_3+5HO.

7) *Schwefelsaure Ilmensäure.* Es giebt verschiedene Verbindungen der Schwefelsäure mit Ilmensäure. Das *A Sulfat* 3 (Il_2O_3) SO^3+12HO, entsteht durch Schmelzen von Ilmensäure mit saurem schwefelsaurem Kali und Auswaschen mit heissem Wasser. Es bildet weisse kreideähnliche Stücke. Das auf dieselbe Weise bereitete A Sulfat der niobigen Säure ist 9 (Nb_2O_3) SO_3+22HO. — Das *B Sulfat* 2 (Il_2O_3) SO^3+5HO entsteht als weisser Niederschlag beim Zusatz von schwefelsaurem Kali zu der Lösung von Ilmensäure in Salzsäure und bildet nach dem Auspressen und Trocknen feste weisse Stücke. Beim Waschen mit Wasser verliert es $^1/_3$ Schwefelsäure und geht in A Sulfat über. — Das *C Sulfat* 3 (Il_2O_3) 5 $(SO_3)+15HO$ bildet sich, wenn ilmensaures Natron mit saurem schwefelsaurem Ammoniak zum klaren Fluss gebracht und das saure Salz in kaltem Wasser gelöst wird. Es entsteht eine klare Lösung, die beim Erwärmen trübe wird und das C Sulfat als dicken durchscheinenden Niederschlag abscheidet. Dieser darf nicht mit Wasser gewaschen werden. Nach dem Abpressen und Trocknen bildet er durchscheinende, hornähnliche Stücke. Das C Sulfat der niobigen Säure ist 2 $(Nb_2O_3)5(SO_3)$ $+10HO$.

8) *Ilmensaures Kali* $KO\,Il_2O_3+5HO$. Ilmensäure schmilzt mit Kalihydrat leicht zu einer in wenig Wasser löslichen Masse. Die Lösung krystallisirt nicht, giebt aber mit Alkohol einen krystallinischen Niederschlag. Das Salz enthält kohlensaures Kali

beigemengt, welches nach Bestimmung der Kohlensäure (7,89 Proc.) bei der Analyse in Abzug gebracht wurde. — Das auf gleiche Weise bereitete tantalsaure Kali war 3 (KO) 4 (Ta_2O_3) = 17 HO, das niobigsaure 2 (KO) 3 (Nb_2O_3) + 12HO.

9) *Ilmensaures Natron* a) *basisches* 4 (NaO) 3 (Il_2O_3) + 26HO (oder + 36HO) bildet sich bei der Krystallisation aus einer viel überschüssiges Natronhydrat enthaltenden Flüssigkeit als krystallinisches Pulver oder in blättrigen Aggregaten; b) *neutrales* NaO Il_2O_3. Salze mit 7, 8 und 9 At. Krystallwasser bilden sich beim Erkalten der in wenig kochendem Wasser gelösten Schmelze von Ilmensäure mit nicht zu viel überschüssigem Natronhydrat. Es sind meistens krystallinische Pulver, doch bildet das Salz mit 7HO auch manchmal kleine seidenglänzende Prismen. Ein blättrig krystallinisches Salz mit 13HO wird durch Lösen von Ilmensäurehydrat in kochender Natronlauge und Krystallisiren bei — 10° erhalten; c) *saures* 3(NaO) 4 (Il_2O_3) + 30HO. Das neutrale Salz zerfällt beim Auflösen in kochendem Wasser in basisches, welches gelöst bleibt und saures, welches sich, wenn die Lösung concentrirt ist, beim Erkalten krystallinisch ausscheidet.

Die Lösung von ilmensaurem Natron giebt mit Blutlaugensalz und Salzsäure einen braunen Niederschlag, niobigsaures Natron verhält sich ähnlich, nur ist der Niederschlag weniger dunkel, dem Eisenoxydhydrat ähnlich, tantalsaures Natron giebt einen schwefelgelben Niederschlag. Mit Galläpfeltinctur und Salzsäure giebt das ilmensaure Natron einen Niederschlag, dessen Farbe aus Braun und Orange gemischt ist, das niobigsaure Natron einen mehr orangefarbigen, das tantalsaure einen schwefelgelben Niederschlag.

Ueber die stöchiometrische Constitution der Tantalsäure. Der Verfasser ist der Ansicht, dass die Formel der Tantalsäure von Berzelius Ta_2O_3 und nicht die von Rose TaO_2 die richtige sei:

1) weil das Tantal viele Verbindungen giebt, die in stöchiometrischer Hinsicht mit den analogen Verbindungen von Niob und Ilmenium übereinstimmen;

2) weil das Schwefeltantal eine andere stöchiometrische Constitution als das Schwefelniob hat und dem Unterschwefelniob analog zusammengesetzt ist;

3) weil nur bei Annahme der Formel Ta_2O_3 die Atom-Volume von Ta, Nb u. Il in einem einfachen Verhältniss (1 : 1,62 : 2,88 also nahezu 2 : 3 : 6) stehen;

4) weil die Zusammensetzung des Tantalits nicht mit Rose's Annahme übereinstimmt, dass dieses Mineral nach der Formel RO_2TaO_2 zusammengesetzt sei. Nimmt man aber an, dass die

Tantalsäure 3 Atome Sauerstoff enthalte, so ergiebt sich für die Tantalite die mit den Analysen gut übereinstimmende Formel $2(RO),3(Ta_2O_3)$.

Zum Schluss stellt der Verfasser die theils von ihm, theils von Andern ausgeführten Annalysen der Tantalite und der Mineralien mit tantalähnlichen Säuren zusammen.

Untersuchungen über die flüchtigen Kohlenwasserstoffe,

Von *C. M. Warren.*

(Sill. Amer. Jour. of. sc. and arts [2] 40, S. 89, 216.)

1. *Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers.* Der Verfasser benutzte Steinkohlentheeröl von verschiedenem Ursprunge. Es wurde, nach dem Reinigen mit Schwefelsäure und Alkali, in sehr grossen Quantitäten (zu 100 Barrels) der fraktionnirten Destillation unterworfen, um selbst spurweise vorkommende Bestandtheile sicher auffinden zu können. Sobald wenigstens 1 Barrel zwischen 1 oder 2° siedendes Oel gewonnen war, wurde davon je eine Gallone zu den weiteren Versuchen benutzt.

Wie Mansfield und Ritthausen hat der Verfasser bei der Rektifikation des Steinkohlentheeröls flüchtigere Verbindungen als Benzol erhalten. Eine davon siedete bei 40°, die andere bei 0°, beide enthielten *Schwefel.* Genauere Angaben darüber sollen nachfolgen.

Die allgemeinen Schlüsse des Verfassers sind:

1) Im Steinkohlentheer sind bis 170° *nur* folgende *vier* Kohlenwasserstoffe enthalten:

		Siedep. (corr.)	Spec. Gew. bei 0°	Spec. Gew. bei 15°
Benzol	C_6H_6	80,1	0,8957	0,8820
Toluol	C_7H_8	110,3	0,8824	0,8720
Xylol	C_8H_{10}	139,8	0,8780	0,8660
Cumol	C_9H_{12}	169,8	0,8643	0,8530

2) Die Siedepunktsdifferenz dieser Kohlenwasserstoffe beträgt 30°.

3) Das *Cumol* des Steinkohlentheers ist verschieden vom Cumol aus Cuminsäure. Dieses Letztere sowie das Cymol des Kümmelöls gehören nicht in die Benzolreihe.

4) *Church's Parabenzol* ist nur ein Gemenge von Benzol und Toluol.

Die schliesslich über Natrium rektificirten Kohlenwasserstoffe

wurden analysirt und ihre Dampfdichte bestimmt. Die Correktion geschah nach *Kopp's* Vorschrift. Das Cumol nennt der Verfasser *Isocumol*, bei der Analyse desselben wurde gefunden C=89,31, H=10,84 statt C=90,0,H=10,0. Siedep. 166,7 (cor.169,8)

Römisch-Kümmelöl a. Nur durch Anwendung seiner Methode der fraktionnirten Destillation (s. diese Zeitsch, H. 14, S. 446), ist es dem Verfasser gelungen, in diesem Oel eine kleine Menge eines bei 155,8 (corr.) siedenden Terpens $C_{10}H_{16}$ nachzuweisen. Dieser Körper *Cumoterpen*, ist dem Terpentinöl im Geruch und allen Eigenschaften ausserordentlich ähnlich.

6) *Cumol aus Cuminsäure*. Bei der Zersetzung der Cuminsäure durch Kalk wurde kein so constant siedendes Product gewonnen, als Gerhardt und Cahours bei der Zerlegung dieser Säure mit Baryt erhielten. Des Verfassers Cumol destillirte von 155°—250°, wobei noch ein beim Erkalten halb flüssig werdender Rückstand in der Retorte verblieb. Der fraktionnirten Destillation unterworfen, erhielt man bei 151,1° siedendes *Cumol* und einen geringen bei 170° siedenden Rückstand (Cymol?). — Spec. Gewicht des Cumols bei 0= 0,8792 und bei 15°=0,8675.

c. *Cymol.* Das Cymol wurde aus dem Kümmelöl theils durch fraktionnirtes Destilliren, theils durch Behandeln des Letzteren mit conc. Schwefelsäure abgeschieden. Siedep. des Cymols= 179,5 (corr.)

Bestimmung der Siedepunkte. Das angewandte Material betrug meist 150 C.C. Das Thermometer reichte bis fast auf den Boden der Retorte. In die Flüssigkeit wurden statt Platindraht, Natriumstücke gebracht. Platindraht scheint dem Verfasser überhaupt nicht so anwendbar bei Siedepunktsbestimmungen wie Natrium. In Fällen, wo das Natrium einwirken könnte, namentlich z. B. bei Nitroverbindungen und Basen, ersetzt man es zweckmässig durch ein Stück Coaks. — Der von der Gaslampe aufsteigende Luftstrom erhitzt die über der Flüssigkeit befindlichen Seiten der Retorte und damit das Thermometer oft um mehrere Grade. Daher wurde auf das Drahtnetz ein Schirm von Filz oder dickem Papier gelegt, mit einer Oeffnung in der Mitte von etwa 2 Zoll Durchmesser. Sobald der Schirm einige Zoll weit von den Seiten der Retorte abstand, erwies er sich als genügend um die Ueberhitzung des Thermometers abzuhalten.

Bei der Destillation wurde die Retorte erst aufgerichtet und der Hals abgekühlt, so dass die siedende Flüssigkeit stets zurückfloss bis das Thermometer zu steigen aufgehört hatte. Dann wurde die Retorte mit einem Kühler verbunden, das Hülfsthermometer angebracht, die Siedepunkte und zugleich die Zeit beobachtet.

Meist ging die ganze Menge zwischen 1° über. Bei nicht so reinen Substanzen, wo das Thermometer um 2—3° stieg, wurde diejenige Temperatur als der Siedepunkt betrachtet, welche am längsten constant blieb. Das benutzte Thermometer war das beste von Fastré in Paris.

Der Verfasser räth die Kugel des Thermometers, nicht wie Kopp vorschreibt, blos in den Dampf, sondern in die Flüssigkeit selbst einzutauchen. Alle Unregelmässigkeiten im Siedepunkte lassen sich hierbei durch die Anwendung von Natrium oder Coaksstücken vermeiden. Bei sehr flüchtigen Verbindungen *muss* die Kugel, nach des Verfassers Versuchen in die Flüssigkeit getaucht werden und bei höher siedenden Körpern fallen die Bestimmungen nach Kopp's Verfahren viel leichter ungenau aus, als nach obigem. Durch den heissen Luftstrom der Lampe werden nämlich zum Theil die Dämpfe überhitzt, dann bewirkt jeder kalte Luftstrom im Halse der Retorte ein plötzliches Sinken des Thermometers.

Siedepunkte einiger Kohlenwasserstoffe.

1) Aus pensylvanischem Steinöl:

				2. Reihe[2])				3. Reihe		
	Siedep.	Diff.	D[1])	Siedp.	Diff.	D.		Siedp.	Diff.	D
C_4H_{10}	0°(?)			8—9		=	$C_{10}H_{20}$	174,9		1,7
C_5H_{12}	30,2	30,2	1,5	37,0	29,0	0,4	$C_{11}H_{22}$	195,8	20,9	1,5
C_6H_{14}	61,3	31,1	0,8	68,5	31,5	0,6	$C_{12}H_{24}$	216,2	20,3	2,2
C_7H_{16}	90,4	29,1	1,0	98,1	29,6	1,2				
C_8H_{18}	119,5	29,1	1,0	127,6	29,5	1,5		Mittel: 20,6		
C_9H_{20}	150,8	31,3	0,8°	—		—				
	Mittel: 30,16°.			Mittel: 29,9.						

2) Kohlenwasserstoffe aus Albertcoal (von Hilsboro, New Brunswick), welche zur Gewinnung von Leuchtölen destillirt wird.

	1. Reihe:			2. Reihe[3])		
	Siedep.	Diff.	D.	Siedep.	Diff.	D.
C_5H_{12}	—		—	—		—
C_6H_{14}	59,9		1,5	68,0		1,0
		30,7			30,5	
C_7H_{16}	90,6		0,5	98,5		0,6
		29,1			26,6	
C_8H_{18}	119,7		0,5	125,1		
	Mittel: 29,9			Mittel: 28,6		

1) D bedeutet die Anzahl Grade, innerhalb welcher alle Substanz überdestillirte.

2) Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe, sowie der 2. Reihe derjenigenaus Albert-Kohle scheinen einer wasserstoffärmeren Reihe anzugehören, als C_nH_{2n+2n}. 3) Nicht corrigirt.

In der *Benzolreihe* ist die mittlere Siedepunktsdifferenz=29,97° (s. S. 666.). Da auch *Cumol* aus Cuminsäure und *Cymol* um 28,5° differiren, so sieht man, dass bei den Kohlenwasserstoffen die mittlere Differenz der Siedepunkte etwa 30° beträgt. Die 3. Reihe des Petroleums erscheint abnorm.)

3) *Nitroverbindungen* der Benzolreihe.

	Siedep.	Diff.
$C_6H_5(NO_2)$	212,1	
		13,8
$C_7H_7(NO_2)$	225,9	
		13,4
$C_8H_9(NO_2)$	239,3	
$C_9H_{11}(NO_2)$	—	—
	Mittel=13,6.	

4) *Basen der Anilinreihe.*

	Siedep.	Diff.
C_6H_7N	184,6	
		17,1
C_7H_9N	201,7	
$C_8H_{11}N$	216,0[1])	
$C_9H_{13}N$	—	

Die obigen Versuche des Verfassers bestätigen aufs vollkommenste alle unsere Angaben. Die Frage nach der Natur des Steinkohlentheeröles ist wohl hiermit abgeschlossen. Wir können hier aber nur wiederholen, was wir schon früher einmal betont haben, dass nämlich die Angaben der meisten Chemiker über die Homologen des Bonzols sehr nahe übereinstimmen. Freilich wurden nur die Bobachtungen meist irrig gedeutet. So sehr aber auch dieselben unter sich übereinstimmen, so stehen sie doch in unauslöschlichem Widerspruch mit den Angaben Church's und hierin mag wohl der Grund zu suchen sein, dass trotzdem bis in die neueste Zeit über die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers Zweifel geherrscht haben. Man hat das Dasein verschiedener Kohlenwasserstoffe vermuthet, welche bis jetzt Niemand im Steinkohlentheer beobachtet hat. Nach Church siedet das *Toluol* bei 103,7° (statt 110°), das *Xylol* bei 126,2 (statt 140°), das *Cumol* bei 148,4 (statt 170°) und das *Cymol* bei 170,7°. Church hat sich durch die Analyse von der Reinheit seines Materials überzeugt und gefunden dass *Cumol* aus Steinkohlentheer und Cumol aus Cuminsäure identisch sind, ebenso *Cymol* aus Theeröl und Cymol aus Kümmelöl. Dass die beiden Cumole aber verschieden sind, haben

1) Nicht corrigirt.

wir früher nachgewiesen (d. Z. 1865 277) und ein Cymol haben wir ebensowenig, wie *Warren*, im Theeröl aufgefunden. In *jedem Theeröl* soll nach Church ein constant bei 97,5⁰ siedendes *Parabenzol* vorkommen, und wie es scheint ein *Paratoluol* von 119,5⁰ Siedepunkt. Niemals haben wir dergleichen beobachtet. Ebenso wenig können wir die Angabe Church's bestätigen, dass Toluol sich bei der Destillation oxydirt und durch Natrium in einen bei 97⁰ und einen bei 112⁰ siedenden Körper zerfällt. Nach Church geht *Cymol* aus Kümmelöl durch Erwärmen mit Schwefelsäure in das *Cymol* aus Kampfer über. (Bekanntlich sind aber Beide ganz verschieden.) Nach Church wirkt alkoholisches Kali auf gechlortes Benzol energisch ein und bildet bei 187⁰ siedendes Phenol. — Es wirkt aber selbst bei 180⁰ nicht ein. -- *Xylol* soll nach Church, bei der Oxydation mit Chromsäure *Benzoësäure* liefern. Wir haben hierbei aber nur *Terephtalsäure* erhalten. Wie Church angiebt, geht *Nitrotoluol* bei gleicher Behandlung sehr leicht in *Nitrobenzoësäure* über, welche er vollkommen indentisch fand mit einer Probe direkt dargestellter Säure. Versuche, welche Herr Dammann auf meine Veranlassung angestellt hat, beweisen aber, dass sich hierbei nur die isomere *Nitrodracylsäure* bildet, was sich übrigens ziemlich von selbst verstand. — Obige Bemerkungen werden genügen, um uns zu rechtfertigen, wenn wir, leider nur zu lange durch die falschen Angaben Church's irregeleitet, es endlich vorgezogen haben, die Mittheilungen dieses Chemikers (?) nicht weiter zu berücksichtigen.

Ueber die Kohlenwasserstoffe des Steinkohlentheers will ich noch bemerken, dass wir aus den höher siedenden Antheilen desselben ein constant bei 171⁰ siedendes *Terpen* $C_{10}H_{16}$ in grosser Menge isolirt haben, mit dessen weiterer Untersuchung Herr Hirzel beschäftigt ist. Ueber weitere Arbeiten aus der Benzolreihe (Xylidin, Paranitro-Toluylsäure u. s. w.) soll in einem der nächsten Hefte berichtet werden. B.

Ueber einige Derivate des Indigblaus,

Von *E. Schunck.*

(Phil. Mag. [4] 30,293.)

Als der Verfasser Indigblau nach Fritzsche's Verfahren zu reinigen versuchte, beobachtete er, dass bei Anwendung von viel Alkohol und Traubenzucker ein erheblicher Verlust an Indigo eintrat, indem die reducirte Lösung beim Stehen an der Luft viel weniger Indigo wieder abschied, als ursprünglich angewendet war. Einige Gramme Indigo konnten auf diesem Wege zum Verschwinden gebracht werden. Diese Erscheinung ist aber nur in der

combinirten Wirkung von Alkohol und Traubenzucker zu suchen, denn bei Reduktionen in *wässriger* Lösung mit Traubenzucker wurde fast aller Indigo wieder gewonnen und ebenso bei Reduktion mit Weingeist und alkalischer Zinnchlorürlösung. Wahrscheinlich sind es Oxydationsprodukte des Traubenzuckers, welche hierbei mitwirken, wenigstens wurde derselbe Verlust an Indigo beobachtet, als die Reduktion mit Alkohol, alkalischer Zinnchlorürlösung und Zusatz von etwas essigsaurem oder ameisensaurem Natron ausgeführt wurde. Der Verfasser kochte daher Indigo, in kleinen Mengen, mit einem grossen Ueberschuss an Alkohol, fügte entwässertes, essigsaures Natron und festes Natronhydrat hinzu und setzte das Kochen einige Stunden lang fort. Die Flüssigkeit setzte jetzt beim Stehen an der Luft keinen Indigo mehr ab. Ohne Zusatz an Natron gelang diese Erscheinung nie, sie trat um so rascher ein, je wasserfreier die angewandten Reagentien waren. Die dunkelbraune alkoholische Flüssigkeit wurde nun mit Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt und abgedampft. Den Rückstand versetzte man mit Wasser, filtrirte von einem Harze ab und verdunstete das Filtrat bis zur Krystallisation. Die Krystalle meist essigsaures Natron, wurden in siedendem Alkohol gelöst und nur so lange Schwefelsäure zugefügt, als noch Glaubersalz niederfiel. Nach einigem Stehen wurde die filtrirte Flüssigkeit verdampft und Wasser auf den Rückstand gegossen, wodurch viel braunes Pulver und wenig eines braunen Harzes abgeschieden wurden. Beide wurden mit dem früher erwähnten Harze vereinigt.

Aus diesen Harzen hat der Verfasser 5 verschiedene Körper isolirt. Das Gemenge wurde zunächst mit Aether behandelt, wobei die Harze A und B in Lösung gingen, zurück blieben C, D und E. A und B wurden durch Ammoniak getrennt, in welchem sich blos B löste und durch Säure wieder gefällt wurde. Das Gemenge von C, D und E wurde mit Alkohol und dann mit verdünnter Natronlauge gekocht, dabei lösten sich D und E, während C zurückblieb. D und E wurden aus der Lösung durch Säure gefällt und mit essigsaurem Natron gekocht, dabei blieb D zurück, E löste sich und wurde aus der Lösung durch Schwefelsäure gefällt. — In der ursprünglichen, von den Harzen abfiltrirten sauren Flüssigkeit wurde die Gegenwart der *Anthranilsäure* nachgewiesen.

A ist ein braungelbes Harz, giebt mit Salpetersäure gekocht einen in Nadeln krystallisirenden Körper. B. verhält sich fast ganz wie A, löste sich aber in Alkalien. C ist ein braunes Pulver, in Alkalien unlöslich. D ist dem C sehr ähnlich, löst sich aber in Alkalien. E ist ein rothbraunes Pulver.

Die Analysen von A führten einmal zur Formel $C_{62}H_{39}NO_8$ und das andere Mal zu $C_{80}H_{44}N_2O_{10}$, gebildet nach der Gleichung:

$$C_{16}H_5NO_2 + 8C_4H_6O_2 + 3C_4H_4O_4 + 2CO_2 = C_{62}H_{39}NO_8 + 26HO$$
$$2(C_{16}H_5NO_2) + 9C_4H_6O_2 + 2C_4H_4O_4 + 4CO_2 = C_{80}H_{44}N_2O_{10} + 28HO$$

Die Kohlensäure in dieser Gleichung glaubt der Verfasser mit der Bildung der Anthranilsäure in Verbindung bringen zu können.

$$C_{16}H_5NO_2 + 2HO + 4O = C_{14}H_7NO_4 + 2CO_2.$$

Eür B wurden die Formeln $C_{52}H_{35}NO_8$ und $C_{40}H_{23}NO_8$ gefunden, für C=$C_{28}H_{11}NO_4$, für D=$C_{56}H_{24}N_2O_{10}$ und für E=$C_{28}H_{11}NO_6$. Auch für diese Formeln werden ebenso unwahrscheinliche Bildungsgleichungen gegeben, wie für A, dieses Beispiel mag daher genügen.

Wie der Verfasser fand, bildet sich beim Kochen einer alkoholischen Natronlösung für sich ein in Aether ganz unlösliches Harz, dasselbe konnte daher dem Gemische von C, D und E beigemengt gewesen sein. Durch Auskochen mit Alkohol wurde aber dieser fremde Bestandtheil zunächst entfernt.

Der Verfasser hat vergebens versucht aus den obigen Harzen wieder Indigblau oder eines seiner Derivate zu bilden. D gab mit Natron behandelt weder Anthranilsäure noch Essigsäure. C wurde durch Erhitzen mit HJ und P, im zugeschmolzenen Rohr, fast gar nicht angegriffen.

Wurde bei den obigen Versuchen ameisensaures Natron, statt des essigsauren Natrons angewendet, so erhielt der Verfasser drei den obigen Harzen B, D und E entsprechende Körper. Für den B entsprechenden Körper wurde die Formel $C_{48}H_{29}NO_{10}$ gefunden, für den E analogen $C_{26}H_{13}NO_8$. — Auch mit Holzgeist und essigsaurem Natron werden ähnliche Körper erhalten, aber ein Gemenge von Natron, Holzgeist und ameisensaurem Natron ist ohne alle Wirkung auf Indigo.

Ueber die gechlorten Derivate des Benzols.

Von *Em. Jungfleisch.*

(Bull. de la soc. chim. Oct. 1865, 241.)

Zur Darstellung der Substitutionsprodukte des Benzol's bediente sich der Verf. der von H. Müller angegebenen Methode (vergl. diese Zeitschr. 1862, 99 und 1864, 66.)

In Betreff des *Monochlorbenzol's* fand der Verf. die älteren Angaben über den Siedepunct (136°) und über das völlig indifferente Verhalten gegen alkoholisches Kali (s. Ann. d. Ch. u. Ph. 133,49) bestätigt. Metallisches Zinn wirkt selbst bei 240° auf das Monochlorbenzol nicht ein, wohl aber eine Legirung von Zinn und Natrium. Wahrscheinlich entsteht hierbei Zinn-Phenyl.

Den Schmelzpunct des *Dichlorbenzols* fand der Verf. bei 52° (H. Müller fand 53°), den Siedep. bei 171° (H. Müller 172°) das spec. Gew.=1,46 bei 20°. Schwefelsäure und alkoholisches Kali wirken nicht darauf ein, rauchende Salpetersäure liefert 2 nitrirte Producte, von denen das eine sehr schön krystallisirt. Natrium und Natriumamalgam zersetzen das Dichlorbenzol in ätherischer Lösung ohne Gasentwicklung.

Gleichzeitig mit dem Dichlorbenzol entsteht eine andere Verbindung in geringer Menge, die bei nahezu derselben Temperatur siedet, aber bei 0° nicht fest wird. Der Verf. lässt es unentschieden, ob diese mit dem krystallisirten Product isomerisch, oder nur ein Gemenge von Mono- und Dichlorbenzol ist.

Das *Trichlorbenzol* $C_6H_3Cl_3$ ist flüssig bei gewöhnlicher Temperatur und siedet bei ungefähr 210°. Es scheint identisch mit dem Producte zu sein, welches Mitscherlich aus dem $C_6H_6Cl_6$ mit Kali erhielt. Es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Aether, Alkohol und Benzol. Kali, Baryt, Chlor, Brom und rauchende Salpetersäure sind ohne Einwirkung darauf.

Das *Tetrachlorbenzol* $C_6H_2Cl_4$ krystallisirt aus Alkohol in langen, glänzenden, völlig farblosen Krystallen, es schmilzt bei 134° und siedet ohne Zersetzung bei 240°. In Alkohol und Aether ist es in der Kälte wenig, bei Siedhitze leichter löslich. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in der Wärme in eine schön krystallisirende Nitroverbindung. Schwefelsäure scheint selbst in der Wärme ohne Einwirkung zu sein.

Das *fünffach-Chlorbenzol* C_6HCl_5 krystallisirt sehr leicht und überzieht bei der Destillation den Retortenhals mit glänzenden, sternförmig vereinigten Nadeln. Es siedet bei ungefähr 275°. Der Verf. hatte indess keine zur vollständigen Reinigung genügende Menge Substanz und kann daher die Eigenschaften nicht genau beschreiben.

Ueber einen neuen Meteoriten,

Von *L. Smith.*

(Sillim. Amer. Journ. [2]. 40, 213.)

Ueber diesen merkwürdigen, an seiner Oberfläche *kohlensauren Kalk* haltenden Meteorstein wurde zuerst von Prof. Cox 1860 berichtet. Er rührt von Newton county (Arkansas) her; das Originalstück konnte nicht erlangt werden. Das Gewicht des untersuchten Stückes betrug $22^1/_2$ Unze und schien von einer Ecke des ursprünglichen Steins abgeschlagen zu sein.

Der Meteorit ist ein aus Stein- und Eisenmasse gemischter. Die steinige Masse ist deutlich krystallisirt und einige der eingeschlossenen Mineralien können leicht abgelöst und mechanisch getrennt werden. Der metallische Theil beträgt über die Hälfte des Ganzen und hat, in Folge der Vertheilung der steinigten Masse, ein grob-netzförmiges Aeussere. Sucht man nach dem Zerkleinern die Eisentheile mit dem Mangneten heraus, so erhält man Körner von 3—4 Gran an bis zu sehr kleinen Fragmenten. Das Aeussere ist rostfarben und an einigen Stellen sind weisse Incrustationen.

Spec. Gewicht von verschiedenen Stücken = 4,5—6,1. Mechanisch konnten folgende Mineralien isolirt werden: *Nickeleisen*, *Chromeisen*, *Schwefeleisen*, *Hornblende*, *Olivin*, *kohlensaurer Kalk*.

Um das *Nickeleisen* für die Analyse rein zu erhalten, wurde die fein zerriebene Masse mit dem Magnet ausgezogen, das Pulver mit conc. Kalilauge eingetrocknet und damit bis zur Rothgluth erhitzt. Man wusch dann Alles Kali mit Wasser weg, befeuchtete den Rückstand mit etwas Alkohol und trocknete ihn zwischen Fliesspapier. Wurde nun der Magnet in einiger Entfernung vom Nickeleisen gehalten, so gelang es jetzt, Letzteres völlig frei von erdigen Beimengungen auszuziehen.

Das *Chromeisen* kommt nur in sehr geringer Menge vor. Es wurden einzelne Krystallflächen, aber kein ganzes Oktaëder beobachtet. Es wurde durch das Löthrohr erkannt. — Auch das *Schwefeleisen* konnte nicht in einer für die Analyse hinreichenden Menge gewonnen werden. Der Verf. bemerkt übrigens, dass, den Analysen nach, dem Schwefeleisen in den Meteoriten die Formel $Fe\,S$ zukommt.

Die *Hornblende* kann leicht isolirt werden, sie ist graugrün und mehr oder weniger durch Eisen verunreinigt. Sie ist in einer Richtung sehr leicht spaltbar und in einer anderen schwer. Die Analyse führte zur Formel $4RO.3SiO_3$. In ihrem Gefüge und der Zusammensetzung erinnert sie an einige Varietäten von Anthophyllit. — Der *Olivin* ist durch die ganze Masse verstreut. Einige von den kleinen Stücken davon sind fast farblos, andere gelblich, manche erinnern an Oligoklas. Formel: $3RO.SiO_3$.

Der *kohlensaure Kalk* befindet sich an mehreren Stellen der Aussenfläche des Meteoriten. Er war offenbar nicht ursprünglich in demselben enthalten, da aber der ursprüngliche Stein nicht zu beschaffen ist, so lässt sich nicht über diese Incrustation entscheiden. — Vielleicht waren, ausser den angeführten, noch 1 oder 2 andere Bestandtheile im Meteoriten, ihre zu geringe Menge gestattete aber keine nähere Untersuchung.

Die in grösserer Menge vorhandenen Mineralien, besassen die folgende Zusammensetzung:

Nickeleisen.		*Hornblende.*		*Olivin.*	
Fe	91,23	SiO_3	52,10	SiO_3	42,02
Ni	7,21	Al_2O_3	1,02	Al_2O_3	0,46
Co	0,71	FeO	16,49	FeO	12,08
Cu und P.	Spuren	MnO	1,25	MgO	47,25
	99,15	MgO	29,81		101,81
		KO,NaO,LiO	0,24		
			100,91		

Ueber das Cantharidin,

Von *C. Bluhm.*

(Pharm. Ztsch. f. Russl. 4, 160.)

Nach den bisherigen Vorschriften wird nicht alles Cantharidin aus den spanischen Fliegen gewonnen, weil ein Theil desselben in Form einer unlöslichen Verbindung in denselben enthalten ist. Um sie völlig zu erschöpfen, rührt man pulverisirte Canthariden mit $^1/_3$ ihres Gewichtes gebrannter Magnesia und etwas Wasser zu einem Brei an, den man im Wasserbade zur Trockne bringt. Die trockene zerriebene Masse wird mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und wiederholt mit Aether geschüttelt. Von den ätherischen Auszügen wird der Aether abdestillirt, nachdem man denselben vorher mit Wasser geschüttelt hat. Der Rückstand ist Cantharidin verunreinigt durch Fett und gelbe Materie. Ersteres ist durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff, Letztere durch Alkohol zu entfernen. Bei *quantitativen* Bestimmungen addirt man zum Gewicht des Cantharidins für je 10 CC CS_2: 0,0085 Gr. und für je 10CC. des Waschalkohols 0,0024 Gr. Cantharidin hinzu. — Man kann auch den magnesiahaltigen Cantharidenrückstand, nach dem Ansäuren mit Schwefelsäure, wieder zur Trockne verdunsten und das Chantharidin mit Aether oder Chloroform ausziehen. Anstatt der Magnesia kann auch Zinkoxyd verwendet werden.

Das *Cantharidin* scheint mit *Basen* Verbindungen einzugehen. Verdunstet man Cantharidin, das mit Magnesia und Wasser zu einem Brei angerührt ist, zur Trockne, so wird aus dem Rückstand durch Alkohol-Aether oder Chloroform so gut wie gar kein Cantharidin aufgenommen. Kocht man diesen Rückstand mit Wasser, so löst sich Cantharidin und Magnesia und durch Verdunsten der wässrigen Lösung erhält man von Chantharidin verschiedene Krystalle. Sie wirken blasenziehend und werden durch kohlensäurehaltige Luft nicht verändert. — Cantharidin zersetzt wässrige Lösungen der *kohlensauren Alkalien* in der Kälte langsam, in der Wärme ziemlich energisch, unter Entwickelung von Kohlensäure.

In gleicher Weise, wie mit Magnesia, konnte auch mit *Barythydrat* eine Verbindung des Cantharidins dargestellt werden. Diese Verbindung ist schwerlöslich in kaltem Wasser. — Barythydrat erzeugt in einer ätherischen Cantharidinlösung sofort eine unkrystallinische, starke Trübung. Chlorbarium fällt eine ätherische Cantharidinlösung theilweise und giebt sofort eine starke Trübung mit in Wasser vertheiltem Cantharidin.

Magnesia mit Cantharidin und Wasser angerührt, bildet beim Erwärmen rasch eine flockig gelatinöse, in Wasser schwer lösliche Masse. — Aus ätherischer Lösung wird Cantharidin durch Magnesia schon bei gewöhnlicher Temperatur, als schwer lösliche Verbindung gefällt. — Aehnlich verhält sich *Zinkoxyd.*

Löslichkeit des Cantharidins:

100	Thl.	Alkohl (92°) lösen	bei	18°:	0,03	Thl.	Cantharidin
„	„	Schwefelkohlenstoff	„	„	0,06	„	„
„	„	Aether	„	„	0,11	„	„
„	„	Benzol	„	„	0,20	„	„
„	„	Chloroform	„	„	1,20	„	„

Cantharidin verflüchtigt sicht nicht beim Destilliren mit den Wasserdämpfen. — Für die *Darstellung im Grossen* eignet sich vielleicht besser folgendes Verfahren: Die pulverisirten Canthariden werden anhaltend mit schwefelsäurehaltigem Alkohol (auf 5 Unzen Alkohol 50 Tropfen gewöhnliche verdünnte Schwefelsäure) ausgekocht. Von den Auszügen wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit Wasser verdünnt, wobei sich cantharidinfreies Fett abscheidet. Aus der schwefelsauren Flüssigkeit wird durch Aether das Cantharidin ausgezogen. Behandelt man die Canthariden zunächst mit Magnesia und Wasser, wie oben angegeben, so dürfte die Ausbeute vielleicht noch günstiger ausfallen.

Zur *Nachweisung* des Cantharidins eignet sich nach dem Verf. am besten noch die *Krystallform* desselben, sowie diejenige der Magnesiaverbindung und endlich die blasenziehende Wirkung beider. Zur *Abscheidung* des Cantharidins aus dem Mageninhalte u. s. w. wird man zweckmässig die obige Methode mit Magnesia wählen.

Die in *Saratow* häufigen Fliegen Mylabris 14-punctata haben 0,49% Cantharidin, während die vom Verf. untersuchten spanischen Fliegen nur 0,26% enthielten. Die gleichfalls in Saratow vorkommende Mylabris Melanura war aber sehr arm an Cantharidin.

Beiträge zur Kenntniss des Kieselfluorbarium's,

Von *Franz Stolba.*

(Journ. f. pr. Ch. 96,22.)

Um das Kieselfluorbarium rein und namentlich frei von Kie-

selsäure und swefelsaurem Baryt zu erhalten, empfiehlt der Verf., der Kieselflusssäure vorher etwas Barytsalz hinzuzusetzen, abzufiltiren und das Filrat zur Darstellung des Salzes zu benutzen, da der Niederschlag die erwähnten Verunreinigungen der Kieselflusssäure zurückhält. Das Kieselfluorbarium bildet mikroscopische runde, säulenförmige Krystalle, oder aus verdünnten siedend heissen Lösungen dargestellt, lange scharf zugespitzte, büschel- oder strahlenförmig verbundene Säulen. Das spec. Gewicht des Salzes wurde bei 21^0=4,2741—4,2794 gefunden. Es löst sich in 3262—3319 Thln. Wasser von 21^0, in 3731 Thln. von 17^0,5 (nach Fresenius in 3392—3802 Thln.); in kochendem ist es etwa 3 mal leichter löslich (in 1121—1250 Thln.); noch leichter löslich ist es in Säuren, 1 Th. löst sich bei 22^0 in 272 Thln. Salpetersäure von 8 Proc. NO_5 und in 448 Thln. 4$^1/_4$ proc. Salzsäure. Auch in vielen Salzlösungen ist es leichter löslich als in Wasser, von einer gesättigten, kochenden Kochsalzlösung erfordert es 563 Th., von einer 10 proc. 349 Th., von einer 10 proc. bei 20^0 2185 Th., von einer 5 proc. bei 20^0 1140 Th. Beim Erkalten der kochend gesättigten Salzlösungen scheidet sich Kieselfluornatrium in verhältnissmässig grossen hexagonalen Säulen aus. Von einer bei 22^0 gesättigten Salmiaklösung bedarf es nur 306 Th. von einer 15 proc., bei 22^0 nur 361 Th. zur Lösung. — Verdünnte Schwefelsäure zerlegt es langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen. Der Verf. benutzt dies zur Darstellung reiner Kieselflusssäure, indem er eine Quantität des fein zerriebenen Salzes mit etwa $^9/_{10}$ der zur vollständigen Zerlegung erforderlichen Schwefelsäure so lange in der Wärme digerirt, bis das Filtrat keine Spur Schwefelsäure mehr enthält. Auch Sulfate zersetzen das Kieselfluorbarium rasch, aber nicht vollständig, da der gebildete schwefelsaure Baryt einen Theil des Salzes einhüllt. Beim Kochen mit kohlensauren Alkalien zersetzt es sich unter Entwicklung von Kohlensäure und Zurücklassung eines Gemenges von Kieselsäure und kohlensaurem Baryt. Beim Glühen hinterlässt das Salz, wie bekannt, Fluorbaryum, dabei setzt sich aber an die Wände und den Deckel des Platintiegels Kieselsäure sehr fest an. Mit Salmiak geglüht wird es seiner Hauptmasse nach leicht in Chlorbaryum verwandelt, eine vollständige Umwandlung aber erfolgt selbst nach wiederholtem Glühen damit nur sehr schwierig. — Die wässerige Lösung des Salzes ist eines der besten Mittel um in den Lösungen der Kieselfluormetalle und der Kieselflusssäure einen Gehalt an Schwefelsäure nachzuweisen, sie ist selbst der schwefelsauren Strontianlösung vorzuziehen.

Ueber eine Reihe von Verbindungen der Vitriole in bestimmten Aequivalentverhältnissen,

Von *Carl Ritter von Hauer.*

(Pogg. Ann. 125, 635.)

Aus den von Mitscherlich und Rammelsberg angestellten Beobachtungen über die Kristallisationsverhältnisse gemischter Lösungen von Kupfervitriol mit anderen schwefelsauren Salzen der Magnesiagruppe geht hervor, dass es zwei Reihen von Salzen giebt:

$$\left.\begin{matrix}CuO\\RO\end{matrix}\right\} SO_3+5aq \text{ u. } \left.\begin{matrix}CuO\\RO\end{matrix}\right\} SO_3+7aq,$$

worin $RO=MgO,ZnO,FeO$ od. MnO ist.

Die einzelnen Glieder der ersten Reihe zeigen die Krystallform der Kupfervitriole, die der zweiten jene des Eisenvitriols. Das quantitative Verhältniss von $CuO:RO$ ist wohl in beiden Salzreihen ein mannigfach wechselndes, doch ist nach Rammelsberg (Pogg. Ann 91, 321) in allen Salzen der ersten Reihe das Kupferoxyd stets bedeutend im Ueberschuss vorhanden. Die Krystallisationsverhältnisse dieser Gemische sind daher nicht völlig gleich mit denen wirklich isomorpher Verbindungen; das Vorwalten des einen Bestandtheils in der gemischten Lösung wirkt bestimmend auf den Wassergehalt der anderen, wodurch sie erst isomorph werden. Der in der Lösung überschüssig vorhandene Bestandtheil waltet danach auch in den sich daraus absetzenden Krystallen vor, und es ist hierdurch, für je einen Typus der beiden Salzreihen, den Mengungsverhältnissen der einzelnen Salze eine Gränze gegeben, die bei eigentlich isomorphen Verbindungen nicht vorhanden ist, ausgenommen es wäre eine solche durch ihre zu verschiedene Löslichkeit bedingt. Diese Betrachtungen legen die Vermuthung nahe, dass in den Gliedern dieser beiden Salzreihen demnach bestimmte Aequivalentverhältnisse eine Rolle spielen. Die zwei Reihen von Verbindungen mit 5 u. 7 Aequivalenten Wasser zerfielen danach je in mehrere Reihen, deren Glieder eine ähnliche aber wohl nicht unbedingt gleiche Krystallgestalt besitzen dürften.

Gelegentlich der Darstellung von Verbindungen des Kupfervitriols mit schwefelsaurem Kobald- oder Nickeloxyd zeigte sich, dass derlei Gemische beim Kristallisiren ein Verhalten zeigen, das mit dem früher erwähnten nicht übereinstimmt. Es setzten sich aus solcher Lösung unbeschadet den vorhandenen Mischungsverhältnissen stets Kristalle von ein und derselben Gestalt und Zusammensetzung ab. War nämlich Kupfervitriol in der Lösung im Ueberschuss vorhanden, so kristallisirte so lange davon in isolirtem Zustande heraus, bis jenes Aequivalentverhältniss in der Lösung

hergestellt war. Wenn dagegen eines der leichter löslichen Salze von schwefelsaurem Kobalt- oder Nickeloxyd in der Lösung vorwaltete, so blieb der Ueberschuss in der Mutterlauge, und die in Rede stehende Verbindung setzte sich unmittelbar ab. Die Kristalle, welche beim Verdunsten solcher Lösungen entstehen, enthalten 1 Aequiv. Kupferoxyd, 2 Aequiv. Kobalt- oder Nickeloxyd und 21 Aequiv. Wasser. Der Gestalt nach gehören sie aber dem triklinischen Systeme an und sind jener des Kupfervitriols sehr ähnlich, was vermöge ihres Wassergehaltes mit den bisher an andern ähnlichen Verbindungen gemachten Beobachtungen nicht übereinstimmt.

Das schwefelsaure Kupferoxyd zeigte ferner gleichartige Verbindungen mit den Sulfaten von Magnesia, Zinkoxyd und Eisenoxydul. Daher eine 3. Reihe:

$$CuO.SO_3 + 2(RO.SO_3) + 21 aq,$$

deren Glieder *triklin* kristallisiren.

Man erhält sie, wenn eine gesättigte Kupfervitriollösung bei gewöhnlicher Wärme mit so viel von dem kristallisirten zweiten schwefelsauren Salze versetzt wird, als sie davon aufzunehmen vermag und man freiwillig verdunsten lässt. Zu der Analyse diente nur ein Kristallindividuum. Sie ergab:

1) $CuOSO_3 + 2(CoO.SO_3) + 21 aq$; 2) $CuO.SO_3 + 2(NiO.SO_3) + 21 aq$; 3) $CuO.SO_3 + 2(MgO.SO_3) + 21 aq$; 4) $CuO.SO_3 + 2(ZnO.SO_3) + 21 aq$; 5) $CuOSO_3 + 2(FeO.SO_3) + 21 aq$.

Nur das Nickelsalz verwittert rasch, aber das Eisensalz veränder sich an der Luft.

Der Verf. führt die von A. Brezina ausgeführten Kristallmessungen an.

Die Isomorphie des Kobalt- und Nickel-Salzes mit den anderen aufgeführten Salzen zeigte sich dadurch, dass sie in wechselnden Verhältnissen zusammen krystallisirten und dass Kristalle des unlöslichsten Kobaltsalzes in den gesättigten Lösungen der anderen fortwuchsen.

Aus der kristallographischen Bestimmung geht hervor, dass eine grosse Aehnlichkeit der Gestallt mit jener des Kupfervitriols besteht, von einer Isomorphie im eigentlichen Sinne kann aber nicht die Rede sein. Erscheinungen des Episomorphismus treten an Krystallen von Kupfervitriol, wenn sie in Lösung dieser Salze gebracht werden, auch nicht auf. Die Aehnlichkeit ihrer Gestalt mit Kupfervitriol deutet daher auf keine Beziehung mit letzterem, sondern es sind diese Verbindungen selbständige Doppelsalze.

Untersuchung über die Beziehungen des Isopropylalkohols zum Propylglycol und zum Glycerin.

Von *Ed. Linnemann.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 136, 37.)

Zur Darstellung des Isopropylalkohol's wurde zu einem Gemisch von 1 Vol. Aceton und 5 Vol. Wasser so lange Natriumamalgam gesetzt, bis sich eine leichte Schicht absonderte; dann vom Quecksilber abgegossen, destillirt, das Destillat, mit dem 5fachen Volumen Wasser versetzt, abermals mit Amalgam behandelt und diese Operation mehrmals wiederholt, bis das Amalgam viel Gas entwickelte. Von dem schliesslich erhaltenen Destillat wurde nach dem Entwässern mit kohlensaurem Kali der unter 100° siedende Theil abgeschieden und dieser mit so viel fein pulverisirtem trocknen Chlorcalcium zusammengerieben, dass ein dicker Brei entstand. Nach kurzer Zeit erstarrte das Ganze unter Erwärmung, indem der Isopropylalkohol sich mit dem Chlorcalcium zu einer festen Verbindung vereinigte. Diese wurde gröblich gepulvert durch Verweilen über Schwefelsäure im Vacuum von Aceton befreit, durch Destillation bei mässiger Wärme zersetzt und das Destillat durch fractionirte Destillation, schliesslich über Natrium, völlig gereinigt. Der reine Alkohol siedet (bei 739mm Druck) bei 83—84°, hat bei 15° das spec. Gewicht 0,791, wurde bei —20° nicht fest, ist optisch unwirksam und in Wasser in jedem Verhältniss löslich. Ausser dem von Erlenmeyer (Ann. d. Ch. u. Ph. 126, 307) erhaltenen, bei 80° siedenden Hydrate des Isopropylalkohols $2\text{Є}_3H_8\text{Θ} + H_2\text{Θ}$ scheinen noch zwei andere zu existiren, nämlich: $3\text{Є}_3H_8\text{Θ} + 2H_2\text{Θ}$ Siedep. 78—80° (bei 738mm Druck) spec. Gewicht 0,832 bei 15° und $3\text{Є}_3H_8\text{Θ} + H_2\text{Θ}$ Siedep. 81°, spec. Gew. 0,800 bei 15°.

Durch Erhitzen des Alkohols mit den Wasserstoffsäuren wurden dargestellt und von Neuem untersucht: Das *Bromür* Є_3H_7Br Siedep. 60—63° (bei 739mm) spec. Gew. 1,320 bei 13°, das *Jodür* Є_3H_7J, Siedep. 89—90° (bei 735mm) spec. Gew. 1,70 bei 15° u. das *Chlorür* Siedep. 36—38° (bei 741mm) spec. Gew. 0,874 bei 10°.

Ueber die Einwirkung vom Brom auf den Isopropylalkohol hat der Verf. bereits früher (diese Zeitschr. N. F. I, 94)[1]) Mittheilung gemacht. Von den Zersetzungsproducten konnte nur das Isopropylbromür in reinem Zustande erhalten werden, das Bromoform, welches sich wahrscheinlich erst durch Zerstörung des gebromten Aceton's mit Kalilauge gebildet hatte, war verunreinigt mit Propylenbromid.

Vrgl. auch Friedel diese Zeitschr. N. f. I, 321. F.

Das Isopropylchlorür wird von Brom und Chlor nur wenig angegriffen. Das Jodür liefert beim Einleiten von Chlorgas oder beim Behandeln mit chlorsaurem Kali und Salzsäure eine bei 154—159° siedende Flüssigkeit $C_3H_5Cl_3$, deren spec. Gewicht bei 15°=1,417 war und die der Verf. für identisch mit dem Trichlorhydrin hält. Daneben hatte sich eine unter 130° übergehende, etwa die Hälfte des Ganzen betragende Flüssigkeit gebildet, welche der Verf., obwohl er sie nicht weiter zerlegen konnte, für ein Gemenge von Isopropylchlorür, einfach gechlortem Isopropylchlorür (Propylenchlorid?) und Trichlorhydrin hält.

Beim Erhitzen gleicher Molecule Isopropylbromür und Brom in zugeschmolzenen Röhren auf 140—150° bildete sich neben höher gebromten Verbindungen hauptsächlich *einfach gebromtes Isopropylbromür* $C_3H_6Br_2$, welches bei 140—143° siedete, bei 15° das spec. Gewicht 1,954 besass und identisch mit dem Propylenbromid war. Es lieferte mit essigsaurem Silber Diacetylpropylglycol, wirkte aber so, wie auf andere Weise dargestelltes Propylenbromid, nicht auf Silberoxyd, aber leicht auf salpetersaures Silber in alkoholischer Lösung ein, gab mit alkoholischer Kalilösung und bei wiederholter Destillation über fein gepulvertes Aetzkali Monobrompropylen (Siedep. 56—58° bei 743mm Druck, spec. Gew. 1,40 bei 13°) [1]) und dieses verband sich mit Brom direct zu C_3H_5Br,Br_2, welches identisch mit Wurtz' Brompropylenbromid war. Die letztere Verbindung wirkt in alkoholischer Lösung leicht auf Silberoxyd ein. Beim Erhitzen mit essigsaurem Silber und Eisessig auf 110—120° liefert es als Hauptproduct *Allylendibromür* $C_3H_4Br_2$, daneben vielleicht einen Glycerinäther.

Beim Erhitzen von 1 Mol. Isopropylbromür mit 2 Mol. Brom entsteht eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, welche bei der Destillation Isopropylbromür und Propylenbromid liefert und bei 180°, bei welcher Temperatur Zersetzung beginnt, ein Gemenge von zwei- und dreifach gebromtem Isopropylbromür hinterlässt. Aus diesem Gemenge scheidet sich nach längerem Stehen bei niedriger Temperatur (—3bis—5°) krystallisirtes dreifach gebromtes Isopropylbromür ab. Wird die ölige Mutterlauge davon mit Papier abgepresst, dieses mit Benzol ausgezogen, so erhält

1) Das Monobrompropylen, welches Cahours und Hofmann für identisch mit dem aus Allylalkohol dargestellten Bromallyl halten, lässt sich nicht in eine Allylverbindung umwandeln, es zersetzt sich weder mit Silberoxyd, noch mit oxalsaurem Silber und Aether bei 100°, noch mit Rhodansilber bei 100°, noch mit essigsaurem Silber und Eisessig bei 120—130°, noch mit essigsaurem Kali oder Natron bei 150—200° und geht beim Erhitzen mit Rhodankalium bei 120° nicht in Senföl über, wie Dusart (Ann. 97,127) angiebt, auch lässt es sich auf keine Weise in Jodallyl überführen.

man nach dem Verdunsten das *zweifach gebromte Isopropylbromür* als eine ölige, zwischen 180 und 200° siedende Flüssigkeit, die nicht völlig rein dargestellt werden konnte. Beim Erwärmen derselben in alkoholischer Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd entstehen: Bromsilber, etwas metallisches Silber, ein leicht lösliches Silbersalz, eine ölige, in Wasser unlösliche, über 150° siedendende Flüssigkeit und Glycerin.

Das *dreifach gebromte Isopropylbromür* $C_3H_4Br_3,Br$ krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, löst sich leicht in Aether, Chloroform und Benzol wenig in kaltem, leichter in siedendem Alkohol, schmilzt bei 69° und lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Es besitzt namentlich in geschmolzenem Zustande einen scharfen, beissenden Geruch. Concentrirte Kalilauge löst es unter heftiger Reaction. In alkoholischer Lösung wird es von Silberoxyd sehr leicht unter Abscheidung von Silber und Bildung eines leicht reducirbaren Silbersalzes zersetzt. Bei Gegenwart von Eisessig zersetzt es essigsaures Silber ausserordentlich leicht. Es ist verschieden von den 3 bis jetzt bekannten isomeren Verbindungen, dem zweifach gebromten Propylenbromid, der Bromverbindung des zweifach bromwasserstoffsauren Glycidäthers und dem Allylentetrabromür, die sämmtlich bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind. Sehr auffallend ist zumal die Verschiedenheit vom zweifach gebromten Propylenbromid, da das einfach gebromte Isopropylbromür identisch mit dem Propylenbromid ist.

Ueber die qualitative Analyse unlöslicher Körper von *C. Bloxam.* Statt wie es gewöhnlich geschieht, solche Körper mit Soda aufzuschliessen, findet es der Verf. viel bequemer sie mit einem Gemenge von 1 Thl. Holzkohle und 6 Thl. Salpeter zu verpuffen. 1 Thl. der zu untersuchenden Substanz wird mit 2 Thl. Soda und 14 Thl. des obigen Gemisches in eine dünne Porzellanschale oder flache eiserne Schale gebracht und durch eine Flamme entzündet. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgezogen und der Rückstand mit Säuren behandelt. Mit Ausnahme des *Chromeisensteins*, konnten so alle unlöslichen Verbindungen aufgeschlossen werden, wie Quartz, Pfeifenthon, Flussspath.

Schwerspath gab eine wässrige Lösung von schwefelsaurem Alkali und hinterliess kohlensauren Baryt. Der Verf. empfiehlt desshalb dieses Verfahren zur Darstellung von Barytsalzen in Laboratorien. — Ebenso wurden Zinnstein, Flintglas, Fensterglas, Chlorsilber, schwefelsaures Blei, Kryolith vollständig zerlegt, Feldspath aber nur theilweise.

Hat man nicht auf schwefelsaure Salze Rücksicht zu nehmen, so kann man die Operation durch Anwendung von *Schiesspulver* wesentlich erleichtern. Man wendet 1 Thl. der unlöslichen Verbindung, 4 Thl. Soda und 10 Thl. feingeriebenes Schiesspulver an.

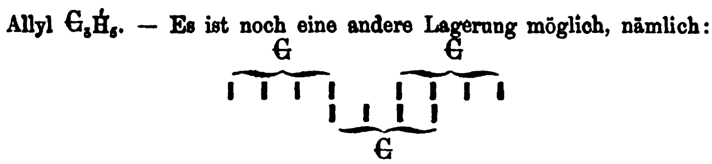
Um *unlösliche Körper* auf *Alkalien* zu prüfen verpufft man in einem Porzellantiegel ein inniges Gemenge von 1 Thl. der Substanz mit 1 Thl. Schwefelblume und 6 Thl. salpetersauren Baryt. Die geschmolzene Masse wird zerrieben und 1 bis 2 Min. lang mit Wasser gekocht. Nach der Entfernung des Baryt's, aus der filtrirten Lösung, mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak, verfährt man in gewöhnlicher Weise. Aus Glas, Feldspath und Kryolith konnte so alles Alkali ausgezogen werden. (Journ. of chem. soc. [2]. 3,226).

Ueber die Constitution der Allyl- und Glycerylverbindungen von Dr. *J. Wilbrand.* Die Atomgruppe C_3H_5 ist bekanntlich in den Glycerylverbindungen dreiatomig, in den Allylverbindungen einatomig. Man kann die Erklärung hierfür in einer verschiedenartigen Gruppirung der 3 Kohlenstoffatome im Glyceryl und Allyl suchen, und es lässt sich sogar daraus mit Wahrscheinlichkeit voraussagen, dass für Glyceryl keine 3atomige isomere Nebenmodification existirt, dass dagegen für Allyl noch eine zweite einatomige isomere Form hypothetisch möglich ist.

Die 3 vorliegenden Kohlenstoffatome A, B und C haben zusammen 12 Affinitäten. Verbinden wir die 3 Atome auf die möglichst einfache Weise zu einer Kette:

so ist $C_3\overset{'''}{H}_5$ Glyceryl. — Es ist keine zweite Combination dieser 3 Kohlenstoffatome von gleicher Einfachheit möglich, bei welcher C_3 achtatomig wäre; jede andere derartige graphische Darstellung würde an Einfachheit und dadurch an Wahrscheinlichkeit verlieren.

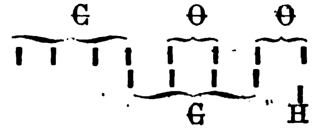
Denken wir uns nun die beiden Endglieder der Kette zusammengelegt, so haben wir eine sogenannte ringförmige Lagerung, und das einatomige Allyl $C_3\overset{'}{H}_5$. — Es ist noch eine andere Lagerung möglich, nämlich:



Auch hier ist $C_3\overset{'}{H}_5$ einatomig.

Es bleibt uns die Wahl, welche von beiden Combinationen der 3 C-Atome wir im Allyl annehmen wollen. Diese Wahl aber wird sich nach dem chemischen Verhalten der Allylverbindungen zu richten haben. Es ist nun bekannt, dass die Acrylsäure und ihre Homologen bei der Spaltung Essigsäure liefern. Es deutet dies darauf hin, dass zwei Kohlenstoffatome (welche das Kohlenstoffskelett der entstehenden Essigsäure liefern) in der Acrylsäure in anderer Weise verbunden sind als mit beiden das dritte Atom. Hierdurch wird die zweite Combination der Kohlenstoffatome wahrscheinlicher gemacht als die ringförmige, weil in letzterer die Atome symmetrisch gelagert sind und kein Grund ersichtlich ist, warum

gerade immer zwei bei der Spaltung zusammen bleiben sollten. Die jüngst veröffentlichten Arbeiten von Frankland und Duppa setzen die Vorzüge des zweiten Schemas für mich ausser Zweifel. — Durch Anwendung dieser graphischen Darstellungsweise musste man übrigens nothwendig zur Auffassung der Acrylsäure als Methylenessigsäure geführt werden, sobald man unter Berücksichtigung, dass Essigsäure als Spaltungsproduct auftritt, die eine Seite der Constellation möglichst conform mit der Essigsäure machte.



Damit nun die Formel der Acrylsäure herauskomme, blieb gar nichts anders übrig als zwei der noch disponibeln Affinitäten mit Methylen zu sättigen. — Nach den Formeln zu urtheilen sind Frankland und Duppa bei ihrer Arbeit von ähnlichen Speculationen geleitet worden; sie schliessen jedoch aus ihren Formeln, dass es nur eine Acrylsäure (neben 2 Crotonsäuren, 3 Angelicasäuren etc.) geben könne, während unter Annahme der ringförmigen Lagerung noch eine zweite, der Acrylreihe isomere Reihe hypothetisch möglich ist. Es wäre in dieser Nebenreihe alsdann Folgendes die Construction des hypothetischen einatomigen Radicals C_3H_3:

Ob dieses ringförmige Radical vielleicht bereits existirt und im Disacryl der Gäidinsäure und Elaidinsäure, den Isomeren des Acroleïns, der Hypogäasäure und Oelsäure angenommen werden darf, wagen wir nicht zu entscheiden. Ein Beispiel wahrscheinlicher ringförmiger Lagerung dreier Kohlenstoffatome vermochte ich überhaupt nicht aufzufinden[1]) ausser vielleicht bei denjenigen Verbindungen, welche das dreiatomige Cy_3 enthalten; denn z. B. das feste Chlorcyan lässt sich auf einfache Art durch folgendes Schema graphisch darstellen:

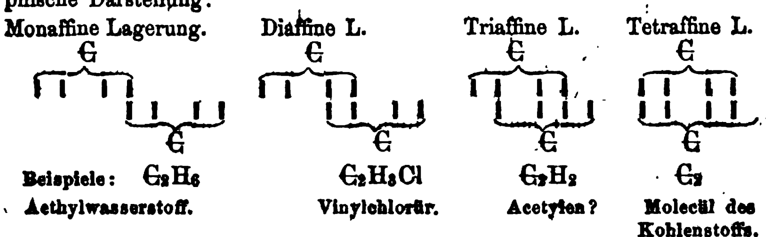
Auffallend bleibt, dass bei der Spaltung der Acrylsäure in Essigsäure und Ameisensäure gerade die beiden Kohlenstoffatome getrennt würden, welche durch vier Affinitäten verbunden sind. Es scheint mir dies ein geeignetes

1) Kekulé scheint nach einer Notiz (diese Z. 1865 Heft 6, 177) eine derartige Lagerung im Propylen anzunehmen.

Beispiel zur Erläuterung, dass auf die Festigkeit einer Verbindungsstelle nicht blos die Zahl der daselbst verbundenen Affinitäten, sondern alle umliegenden Atome Einfluss haben.

Hildesheim, 20. October 1865.

Ueber kettenförmige, ringförmige und isomere Kohlenstoffskelette von Dr. *J. Wilbrand.* I. Verkettung zweier ϴ-Atome. Verbinden sich 2 ϴ-Atome A und B zu dem Kohlenstoffskelett einer organischen Verbindung, so könnte das $ϴ_2$ sechs-, vier-, zwei- und null-atomig auftreten[1]) Graphische Darstellung:



Denken wir uns ein Dreieck und jede Seite desselben nach dem zweiten Schema gezeichnet, so haben wir jene ringförmige Lagerung in welcher $ϴ_6$ (z. B. im Benzol) sechsatomig auftritt. Bekanntlich hat Kekulé diesen Fall bereits vor einiger Zeit besprochen. (Diese Zeitschr. 1865, Heft 6, 176.)

Benutzen wir dasselbe Schema in gleicher Weise zur Construction eines Vierecks, so erhalten wir ein achtatomiges Kohlenstoffskelett $ϴ_8$. In der That giebt es im Nitrophtalin $ϴ_8H_7NΘ_2$ und Phtalidin $\left.\begin{matrix}ϴ_8H_7\\H_2\end{matrix}\right\}N$; ein einatomiges Radical $ϴ_8H_7$, welches die Entdeckung eines dem *Styrol* isomeren Kohlenwasserstoffs $ϴ_8H_8$ in Aussicht stellt. Ob sich die ebenerwähnte graphische Darstellung für denselben so gut eignet, wie jene von Kekulé so glücklich für das Benzol vorgeschlagene, kann im Augenblick noch nicht bestimmt werden; es kommt hier nur darauf an die Existenz eines Kohlenwasserstoffs mit 8 Atomen ϴ und 8 unter sich gleichwerthigen H-Atomen theoretisch wahrscheinlich zu machen. Hängen wir das zweite Schema als Seitenkette an das Benzol oder Toluol, so bilden sich Skelette, welche den Versuch nahe legen die Synthese des Styrols und Styrylwasserstoffs $ϴ_9H_{10}$ aus Benzol oder Toluol und Vinylchlorür zu versuchen.

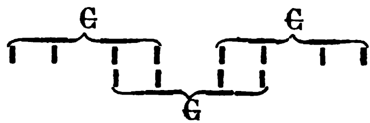
II. Verkettung dreier ϴ-Atome. Bilden 3 Kohlenstoffatome A, B, C ein Skelett, so kann

1) bei allen dreien monaffine Verkettung statefinden, $ϴ_3$ ist alsdann 8atomig.

2) Es kann A u. B monaffin, B u. C biaffin verbunden sein. $ϴ_3$ ist alsdann 6atomig. Siehe diese Zeitschrift 683).

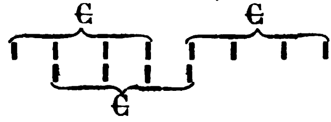
1) Kekulé nimmt noch einen 5ten Fall im Aethylen an; die beiden ϴ-Atome hängen an beiden Enden zusammen; die 4 mittleren Affinitäten binden H_4.

3) Es können alle 3 Atome biaffin gelagert sein. C_3 ist alsdann 4-atomig:



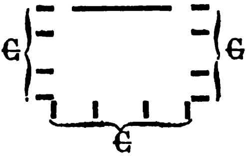
Vielleicht liesse sich dieses Schema zu einem Einblick in die Constitution des Naphtalins und der mit demselben homologen Kohlenwasserstoffe verwerthen. Denken wir uns wieder ein Dreieck und jede Seite desselben nach vorstehendem Schema gebildet, so wäre C_9 sechsatomig; es könnte daher einen Kohlenwasserstoff C_9H_6 geben. Ein solcher ist noch nicht aufgefunden; liesse sich aber vielleicht auf Umwegen aus seinem Homologen, dem *Naphtalin* $C_{10}H_8$ darstellen, wie man aus Toluol auf Umwegen Benzol gewinnen kann. C_9H_6 wäre alsdann voraussichtlich das niedrigste Glied einer homologen Reihe C_nH_{2n-12}, in welcher dem Naphtalin erst die zweite Stelle gebührte. Dasselbe enthielte dann 9 gleichwerthige Atome C, welchen das Zehnte ungleichwerthige als Nebenkette angelagert wäre. Das Wenige, was über die Zersetzungsweise des Naphtalins bekannt ist, deutet jedoch darauf hin, dass vorzugsweise 2C sich aus dem Naphtalinmolecül abscheiden lassen. Ich bin mit experimenteller Prüfung dieser Hypothesen beschäftigt.

4) Die Atome A u. B können triaffin, B u. C monaffin verkettet sein.



C_3 wäre alsdann ebenfalls vieratomig und dem unter 3 betrachteten isomer.

5) Die 3 Atome können ringförmig gelagert sein:



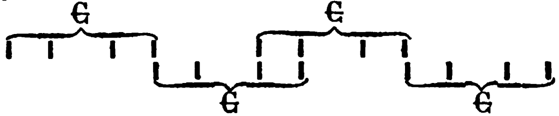
C_3 ist daher wieder sechsatomig und dem 2. Falle isomer. (Siehe die Zeitsch. 683). Nach Kekulé empfiehlt sich diese Darstellung für das Propylen.

III. Verkettung von 4 Atomen. Da die Mannigfaltigkeit der hypothetisch möglichen Lagerungsverhältnisse, demnach auch die der möglichen Isomerien mit der Zahl der C-Atome des Skeletts zu rasch wächst, begnügen wir uns 3 Fälle hervorzuheben.

1) Die vier Atome bilden in monaffiner Lagerung eine Kette. C_4 ist alsann 10atomig. Beispiele bieten wieder die Fettkörper:

1) Schon Kekulé rechnet bekanntlich in seinem Lehrbuch alle diejenigen Stoffe zu den Fettkörpern, bei welchen der Kohlenstoff in möglichst einfacher Weise verbunden ist.

2) A und B sind monaffin, C und D ebenfalls, B und C dagegen diaffin verbunden.



C_4 ist alsdann 8atomig. Eine derartige graphische Darstellung scheint mir für die Crotonsäure empfehlenswerth.

3) Sämmtliche 4 Atome sind diaffin verkettet. C_4 ist alsdann vieratomig. Denken wir uns auch hier wieder ein Dreieck und jede Seite desselben durch obiges Schema gebildet, so erhalten wir einen 6atomigen Ring C_{12}. Der entsprechende Kohlenwasserstoff wäre demnach $\mathrm{C}_{12}\mathrm{H}_6$. Derselbe würde das niedrigste Glied einer homologen Seite $\mathrm{C}n\mathrm{H}_{2n-18}$ bilden. Auch hier legt die Theorie wieder Versuche nahe ob das Anthracen $\mathrm{C}_{14}\mathrm{H}_{10}$ als das dritte Glied jener hypothetischen Reihe aufzufassen ist oder nicht.

Es ist wohl überflüssig zum Schluss noch einmal hervorzuheben, dass derartige graphische Darstellungen nicht etwa eine Horizontalprojection der wirklichen Lagerung der Atome, sondern lediglich eine Darstellung der im Molecul stattfindenden Affinitätsausgleichungen geben sollen. Welche ausserordentlichen Vortheile für die Speculation insbesondere für Erklärung und Voraussicht von Isomerien eine derartige Betrachtungsweise jedoch gewährt, geht zur Genüge aus den jüngsten Arbeiten Kekulés hervor. — Es war mein Wunsch in Obigem an einer weiteren Reihe von Beispielen zu zeigen, wie durch diese von Kekulé, Lothar Meyer, Butlerow u. A. eingeführte Methode von selber eine Menge von Fragen und rationellen Versuche nahe gelegt wird.

Hildesheim im Octbr. 1865.

Ueber die Bestimmung des Kohlenstoff's im Stahl. Von Dr. *H. Schnitzler.* Um die Weyl'sche Methode der Bestimmung des Gesammtkohlenstoffs im Roheisen (Pogg. Ann. 114, 507.) hinsichtlich des ihr von Rinman (Zeitsch. f. anal. Ch. 3.336) gemachten Vorwurf's der Ungenauigkeit bei ihrer Anwendung für Stahl zu prüfen, hat der Verf. eine Anzahl von Versuchen ausgeführt, aus denen hervorgeht, dass die Weyl'sche Methode in der That auf Stahl angewandt zu niedrige Resultate liefert. Da sich bei den Versuchen des Verf. Eisenchlorid nicht bildete, auch die negative Electrode sich nicht schwärzte, konnte der Verlust an Kohlenstoff nur von einer beim Auflösen des Stahl's stattfindenden geringen Entwickelung von Kohlenwasserstoffen herrühren, die sich auch durch Bildung von kleinen Bläschen an dem Stahlstäbchen und durch den Geruch bemerklich machte.

(Zeitschr. f. anal. Ch. 4, 78.)

Beiträge zur Analyse des Roheisens. Von *R. Fresenius.* Um zu entscheiden, ob das bei der Analyse des Roheisens gefundene Calcium und Magnesium im Eisen waren oder zu der geringen Menge Schlacke gehörten, welche dem Roheisen anzuhaften pflegt, erhitzte der Verf. das Roheisen in einem Strome trocknen, von Luft und Salzsäure freien Chlorgases, bis sich Nichts mehr verflüchtigte, und behandelte den Rückstand mit

Wasser, wobei amorphe durchscheinende Stückchen zurückblieben. Die so gefundene Quantität von Schlacke konnte aber nicht direct in Rechnung gebracht werden, da ein Versuch zeigte, dass auch die geglühte und gepulverte Schlacke für sich durch reines Chlorgas angegriffen wurde und dann an Wasser merkliche Mengen von Chlorcalcium etc. abgab. Der Verf. bestimmte deshalb in dem beim Behandeln mit Chlorgas gebliebenen Rückstand nur die Kieselsäure und berechnete aus dem durch die Schlackenanalyse[1]) bekannten Verhältniss zwischen der Kieselsäure und den Basen, die dazu gehörenden Antheile Kalk, Magnesia, Thonerde und Eisenoxydul. So ergab sich mit Bestimmtheit, *dass nicht allein Aluminium, sondern auch Calcium und Magnesium in nicht oxydirtem Zustande in dem Roheisen enthalten waren.*

Zur Bestimmung des chemisch gebundenen Kohlenstoff's löste der Verf. das Eisen in verdünnter Schwefelsäure, leitete die sich entwickelnden Gase in einem Luftstrome über rothglühendes Kupferoxyd und wog die in einer Natronkalkröhre aufgefangene, vorher getrocknete Kohlensäure. Zur Ausführung dieser Bestimmung bediente sich der Verf. des früher, in seiner Abhandlung, über die Analyse von Gasen auf gewichts-analytischem Wege" (vergl. diese Zeitschr. N. f. I, 349.) beschriebenen Apparates. Diese Bestimmungsweise ist namentlich dann zu empfehlen, wenn die Menge des gebundenen Kohlenstoffes dem Graphit gegenüber gering ist und sich daher durch die gewöhnlich angewandte Differenzbestimmung nicht mit genügender Genauigkeit ermitteln lässt.

Bei dem hohen Siliciumgehalt des schwarzen Roheisens lag die Vermuthung nahe, dass sich beim Auflösen in Salzsäure Siliciumwasserstoff verflüchtige. Der Verf. fand, dass dies nicht der Fall ist, dass alles Silicium im Entwicklungskolben zurückbleibt und zwar — da sich beim Uebergiessen des Rückstandes mit wässrigem Ammoniak eine reichliche Menge Stickgas entwickelt — theilweise als Siliciumoxyd. (Zeitsch. f. annal. Ch. 4,69).

Bestimmung des Chrom's durch Fällung als Oxydhydrat und Wägen als Oxyd. Von *Aug. Souchay.* Die Ursache, dass bei der gewöhnlichen Bestimmungsart des Chrom's im sauren chromsauren Kali (durch Reduction mit Alkohol und Salzsäure, Fällen mit Ammoniak und Glühen) zu hohe Gehalte gefunden werden, liegt nach den Versuchen des Verfassers darin, dass bei den Operationen des Fällens und langen Auswaschens Bestandtheile des Glases, namentlich Kieselsäure und Kalk, aufgenommen und von dem Chromoxyd zurückgehalten werden. Der Verf. empfiehlt desshalb beim Fällen Platinschalen oder in Ermangelung derselben Porzellanschalen zu verwenden und zum Fällen ein möglichst reines Ammoniak und zum Auswaschen sehr reines und nicht in Glasgefässen siedend gemachtes Wasser zu benutzen. Um den lösenden Einfluss von siedendem wässerigen Ammoniak auf Glas durch einen directen Versuch zu beweisen, hat der Verf. 300 Cc. wässriges Ammoniak, von dem 100 Cc. beim Verdunsten in einer Platinschale 0,0025 Gram fixen Rückstand hinterliessen, in einem Glaskolben auf einen kleinen Rest eindampfen lassen, diesen in einer gewogenen Platinschale völlig zur Trockne gebracht und geglüht. Es blieben 0,0314 Grm. Rückstand. Das wässrige Ammoniak hatte demnach 0,0239 Grm. Glasbestandtheile aufgenommen. (Zeitschr. f. anal. Ch. 4,66.).

1) Dem Verf. stand die mit jeder der untersuchten Eisensorten erhaltene Schlacke zu Gebote.

Bestimmung des Bleis als Schwefelblei. Von *Aug. Souchay.* Der Verf. hat die Versuche von H. Rose (Pog. Annalen 110,134) wiederholt und gefunden, dass die Bestimmung des Bleies als in Wasserstoffgas geglühtes Schwefelblei branchbare Resultate liefert, wenn man nicht länger als 5—10 Minuten und nur so stark erhitzt, dass bloss das untere Viertel des Tiegels rothglühend wird. Bei längerem Glühen findet eine fortwährende Gewichtsabnahme statt, welche vorzugsweise daher rührt, dass das Einfach-Schwefelblei mehr und mehr in Halbschwefelblei übergeht. Bei noch länger fortgesetztem starken Glühen bildet sich aber auch metallisches Blei. Der Schwefel entweicht als Schwefelwasserstoff. (Zeitschr. f. anal. Chem. 4,63.)

Ueber die Anwendung der Verbindungsspectren zur Entdeckung von Chlor, Brom und Jod in geringster Menge. Von *Alexander Mitscherlich.* Der Verf. erkennt das Chlor, Brom und Jod am Spectrum ihrer Kupferverbindung. Die zu prüfenden getrockneten, festen Verbindungen werden mit der Hälfte ihres Gewichtes an schwefelsaurem Ammoniak innig gemengt und das Gemenge in die kugelförmige Erweiterung eines Glasrohrs gebracht, welches auf der einen Seite mit einem Wasserstoff-Apparat nach Rose in Verbindung steht, der einen stetigen Strom giebt und das auf der anderen Seite nahe der Kugel offen ist. Ueber die Masse leitet man das Wasserstoffgas, entzündet es und erhitzt sie langsam. Es färbt sich die Flamme stets anfangs etwas durch eine Oxydationsstufe des Kupfers, bis das Kupferoxyd reducirt ist; man sieht hierbei durch den Spectralapparat eine Helligkeit im Grün; später treten die Spectren der Haloidsalze des Kupfers sehr deutlich auf.

Bei sehr geringen Mengen der Chlorverbindungen erkennt man sie durch die Linie 105 und 109 und die Helligkeit bei 85 bis 87. (Siehe des Verf. Abh. Pogg. Ann. 121,459.) Die Bromverbindungen durch die Helligkeit bei 85, 88 $^1/_2$ — 92 und das Jodkupfer durch die Helligkeit 96, 99—102$^1/_2$. Es lässt sich so $^1/_4$% Cl. $^1/_8$% Br., 1% J. sehr leicht entdecken. Nachtheilig ist, dass das schwefelsaure Ammoniak, welches bei der höheren Temperatur sich zersetzt und das Ammoniumspectrum giebt, die Reaction sehr verdunkelt. Bei AgCl und den Chlorverbindungen des Hg ist der Zusatz dieses Salzes unnütz. Bei kleinen Mengen der Salzbilder muss das schwefelsaure Ammon vermieden werden. Man fällt dann die Salzbilder mit einem Silbersalz, versetzt den getrockneten Niederschlag mit dem doppelten Gewicht Kupferoxyd, mengt innig und untersucht wie angegeben. Man findet so $^1/_{10}$% Cl; $^1/_9$% Br; $^1/_8$% J. Die Spectren treten nach der Flüchtigkeit der Kupferverbindungen auf, zuerst Jodkupfer. Je langsamer die Verflüchtigung vorgenommen worden, desto genauer sind die Beobachtungen zu machen. Ist das Chlor stark im Ueberschuss vorhanden, so setzt man zur Lösung etwa $^1/_{10}$ Gr. salpetersaures Silber, lässt den Niederschlag der das meiste Br. u. J. enthält kurze Zeit stehen und nimmt dann mit ihm die Prüfung vor. Hat man organische Verbindungen auf Salzbilder zu prüfen, so geschieht dies in einer Röhre mit 2 Kugeln die mit dem Wasserstoffapparat in Verbindung steht. In der der Flamme zunächst gelegenen Kugel wird das Kupferoxyd erhitzt und über das durch den Waslerstoff nun reducirte Oxyd werden die erhitzten organischen Verbindungen, die sich in der anderen Kugel befindeu geleitet.

Der Verf. bemerkt, dass eine quantitative Bestimmung der Salzbilder durch das Spectrum nicht wohl ausführbar ist.

Er theilt ferner als vorläufige Mittheilung mit, dass nach Versuchen,

die er später mittheilen will, im Einklang mit früher vom Verf. ausgesprochenen Ansichten die Metalloide dem Verhalten ihrer Spectren nach fast alle als *zusammengesetzte* Stoffe betrachtet werden müssen

Berlin, Juli 1865. (Pogg. Ann. 125,629.)

Berechnung der Stickstoff-Bestimmungen von *J. Brown.* Bei den Stickstoffbestimmungen nach Dumas, hat man bekanntlich das gefundene Volumen mit dem Druck (nach Abzug der Tension des Wasserdampfes und dem constanten Faktor $A = \frac{0,0012562}{(1+0,00367.t).760}$ zu multipliciren. Um die Rechnung zu erleichtern hat der Verf. diesen Faktor für verschiedene Temperaturen ausgerechnet und wir fügen zu weiterer Bequemlichkeit die Logarithmen der gefundenen Werthe hinzu. (T-Temperatur.)

T	A	log A	T	A	log A
0	— 0,00000165289	— 0,218244—6	16	— 0,00000156121	— 0,193461—6
1	„ 64685	— 0,216654	17	„ 55582	— 0,191959
2	„ 64085	— 0,215069	18	„ 55047	— 0,190463
3	„ 63489	— 0,213489	19	„ 54515	— 0,188971
4	„ 62598	— 0,211916	20	„ 53986	— 0,187481
5	„ 62311	— 0,210348	21	„ 53462	— 0,186001
6	„ 61728	— 0,208785	22	„ 52941	— 0,184524
7	„ 61149	— 0,207228	23	„ 52423	— 0,182051
8	„ 60574	— 0,205675	24	„ 51909	— 0,181584
9	„ 60004	— 0,204131	25	„ 51398	— 0,180120
10	„ 59438	— 0,202592	26	„ 50891	— 0,178663
11	„ 58875	— 0,201056	27	„ 50387	— 0,177210
12	„ 58317	— 0,199528	28	„ 49887	— 0,175764
13	„ 57762	— 0,198002	29	„ 49389	— 0,174319
14	„ 57211	— 0,196483	30	„ 48896	— 0,172883
15	„ 56665	— 0,194972			

(Journ. of. the chem soc. [2].3,210.)

Verbessertes Verfahren Strychnin aus dem Mageninhalte, Speisen u. s. w. *in gerichtlichen Fällen abzuscheiden.* Von *François Janssens.* Der Mageninhalt, die Speisen oder klein geschnittenen Organe werden — wie dies das Stas'sche Verfahren angiebt — mit der doppelten Menge starken Alkohol's unter Zufügung von 2 Grm. Weinsäure bei 70° ausgezogen, der erkaltete Auszug wird darauf filtrirt, bei niedriger Temperatur eingeengt, die dabei ausgeschiedenen fettigen und schleimigen Substanzen durch wiederholte Filtration entfernt und schliesslich fast vollständig zur Trockne verdunstet. Der Rückstand wird mit wasserfreiem Alkohol 24 Stunden lang unter öfterem Umrühren, digerirt, darauf abfiltrirt, das Filtrat zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 25—50 Grm. destillirten Wassers gelöst. In diese Lösung werden 2 Grm. sehr fein gepulvertes doppelt kohlensaures Natron eingetragen und etwa sich abscheidende Unreinigkeiten durch schnelles Filtriren beseitigt. Es ist nicht zu befürchten, dass dadurch Strychin verloren gehe, da dieses durch die Wirkung der in der Flüssigkeit vorhandenen Kohlensäure gelöst bleibt. Die alkalische Flüssigkeit wird dann zum Kochen erhitzt und theilweise eingedampft. In dem Masse wie die Kohlensäure entweicht, wird das Strychnin ausgeschieden und kann auf einem kleinen Filtrum gesammelt, mit destillirtem Wasser aus-

gewaschen und gewogen werden. Um es noch vollständiger zu reinigen, wird es in einer geringen Menge verdünnter Schwefelsäure (1:200 aufgelöst, kohlensaures Kali im Ueberschuss zugesetzt und das Gemenge wiederholt durch anhaltendes Schütteln mit der 6fachen Menge Aether ausgezogen. Diese ätherischen Auszüge lassen nach freiwilliger Verdampfung des Aethers, das Strychnin so rein zurück, dass es alle für dasselbe characteristischen Reactionen zeigt. (Zeitschr. f. anal. Chem. 4,48.)

Ueber einige schwefelhaltige Derivate des Toluols. Von *C. Märcker*. Der Verf. beschreibt ausführlich seine Versuche und ergänzt und berichtigt seine früher (diese Zeitschr. N. f. I, 226 u. 274) gemachten Mittheilungen.

Die früher als α Benzylsulfhydrat beschriebene Verbindung existirt nicht bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat oder Kaliumsulfocarbonat auf Chlor- oder Bromtoluol entsteht sofort das bei 194—195° siedende *Benzylsulfhydrat* (das frühere β Benzylsulfhydrat.)

Das *Metabenzylsulfhydrat* (früher γ Benzylsulfhydrat genannt) lässt sich leicht daran erkennen, dass es sich in conc. Schwefelsäure mit prachtvoll blauer, höchst intensiver Farbe uuter Entwicklung von schwefeliger Säure auflöst und dass auf Zusatz von Wasser aus dieser Lösung ein schwach roth gefärbter, harziger, in Schwefelsäure mit derselben intensiv blauen Farbe löslicher Körper gefällt wird. Das Benzylsulfhydrat zeigt diese Reaction nicht.

Diese Bildung des *Benzylbisulfür's* geschieht besonders rasch, wenn man eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Benzylsulfhydrat an der Luft verdunsten lässt; nothwendig ist jedoch die Gegenwart des Ammoniak's nicht. Es entsteht auch bei der Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Zweifach-Schwefelkalium K_2S_2 auf Chlortoluol unter stürmischer Reaction.

Benzylsulfür und Benzylbisufür geben bei der Destillation dieselben Producte, nämlich; *Toluol-Benzylsulfhydrat* einen bei 240—250° siedenden, in zollgrossen rhombischen Tafeln krystallisirenden Kohlenwasserstoff, *Toluylen* C_7H_6, der in kaltem Alkohol schwer, leichter in heissem, sehr leicht in Aether und Benzol löslich ist, bei 120° schmilzt und gut krystallisirende Brom- und Nitroverbindungen giebt[1]) und ausserdem noch zwei viel schwerer flüchtige krystallinische Substanzen, von denen die eine, zuerst übergehende nach der Formel $C_{14}H_{10}S$ zusammengesetzt ist und vielleicht als $\left.\begin{matrix}C_7H_5\\C_7H_5\end{matrix}\right\}S$ betrachtet werden kann. Diese Verbindung, *Tolallylsulfür* genannt, bildet ein weisses, in Alkohol schwer, in Aether und Benzol leichter lösliches, bei 148—150° schmelzendes Krystallpulver. Die zweite noch schwerer flüchtige Verbindung krystallisirt aus Alkohol in feinen, langen, blendend weissen Nadeln, sie ist in kaltem Alkohol fast gar nicht, in siedendem äusserst schwer, in Aether und Benzol leichter löslich, schmilzt bei

---

1) Dieser Kohlenwasserstoff C_7H_6, den der Verf. früher (diese Zeitschr. N. f. I, 226) für isomerisch mit dem Dibenzyl hielt und β *Benzyl* nannte, scheint identisch mit dem *Stilben* $C_{14}H_{12}$ zu sein, welches L urent durch Destillation des Schwefelbenzen's C_7H_6S erhielt. Die vom Verf. beschriebenen Eigenschaften des Toluylen's stimmen wenigstens fast wörtlich mit Laurent's Angaben überein. F.

180° und sublimirt in langen Nadeln oder zarten leichten Blättchen. Die Analyse ergab die Formel $C_{26}H_{18}S$[1]. (Ann. d. Ch. u. Ph. 136,75.)

Ueber eine Verbindung von Blausäure und Jodwasserstoff von *A. Gautier*[2]. In der Hoffnung das Phosphorcyanamin darzustellen, hat der Verf. Jodcyan und Phosphorwasserstoffgas zusammengebracht und dabei neben CyH u. HI eine Verbindung beider beobachtet. Man erhält Letztere sehr leicht, wenn man in einem Ballon trockne HI und wasserfreie Blausäure zusammenbringt oder in auf 0° abgekühlte wasserfreie HCy trockne HI leitet. Den erhaltenen weissen Körper wäscht man mit wasserfreiem Aether und trocknet ihn im Vaccuum.

Die Verbindung bildet entweder ein weisses, an der Luft gelb werdendes Pulver, oder durchsichtige Krystallnadeln, die geruchlos und sehr hygroskopisch sind, sich leicht in Wasser und in wässrigem Alkohol lösen, aber davon rasch zersetzt werden. Der Körper schmilzt nicht, bei 200° zersetzt er sich explosionsartig, entwickelt dabei Jod und hinterlässt Kohle.

Die Analyse führte zur Formel $CH_2NI = N(C\overset{'''}{H}.H).I$.

Mit Wasser oder wässriger Kalilauge zersetzt sich der Körper nach der Gleichung:

$$N(CH.H)I + 2H_2O = NH_4I + CH_2O_2.$$

Giesst man in eine kalte alkoholische Lösung des Körpers, eine Lösung von Kali in abs. Alkohol, so entweicht kein Ammoniak, sondern es scheidet sich augenblicklich KI aus und die Reaktion verläuft, wie es scheint, nach der Gleichung:

$$N.CH.HI + KHO = KI + N(CH).H.HO.$$

Dieser letztere Körper ist aber ausnehmend unbeständig.

(Compt. rend. 61,380.)

Ueber die Darstellung der Ameisensäure und der Ameisensäure-Aether im Grossen von *Lorin*. Man erhitzt krystallisirte *Oxalsäure* mit käuflichem, wasserfreiem *Glycerin*. Bei 70° beginnt die Reaktion, sie ist bei 90° im vollen Gange. Es entweicht Kohlensäure und es destillirt gleichzeitig wässrige Ameisensäure. Sobald die Kohlensäure-Entwickelung nachgelassen hat, fügt man nach einiger Zeit eine frische Portion Oxalsäure hinzu und destillirt weiter; es geht jetzt eine concentrirtere Ameisensäure über und durch fortwährenden Zusatz von Oxalsäure erhält man schliesslich eine Ameisensäure von 56%, d. h. von einer Stärke, wie sie der Bildungsgleichung: $C_2H_2O_4.2H_2O = CH_2O_2 + 2H_2O + CO_2$ entspricht. Die zuerst überdestillirende Ameisensäure ist sehr wasserreich, offenbar in Folge der Entstehung eines Ameisensäure-Glycerins; von einem gewissen Moment an, hört aber die Bildung dieser Verbindung auf. — Die ganze Operation ist von grösster Einfachheit, auf eine besondere Temperatur braucht nicht Rücksicht genommen zu werden, die Kohlensäure-Entwickelung zeigt stets den Anfang und das Ende des Versuches an. — Wendet man *entwässerte*

---

1) Diese Verbindung hat dieselbe Zusammensetzung wie das *Thionessal*, welches Laurent zugleich mit dem Stilben aus dem Schwefelbenzen erhielt, und mit Ausnahme des Schmelzpunctes (Laurent fand 148°) findet auch in den Eigenschaften so vollständige Uebereinstimmung statt, dass wir geneigt sind, sie für identisch damit zu halten. 2,C=12; O=16.

Oxalsäure und conc. Glycerin an, so gelingt es eine Ameisensäure von 75% darzustellen. Nur muss in diesem Falle das Feuer sehr gemässigt werden, um ein Schäumen zu vermeiden.

Um *wasserfreie Ameisensäure* darzustellen, hat der Verf. zunächst mit Vortheil ameisensaures *Kupfer* statt des Bleisalzes, durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Dann aber fand er einen viel einfacheren Weg, indem er in Ameisensäure von 70% *wasserfreie Oxalsäure* löste. Das Gemenge erwärmt sich, durch vorsichtiges Erhitzen wurde es flüssig und krystallisirte beim Erkalten. Die flüssige Säure wurde abgegossen und für sich destillirt, wodurch bei niederer Temperatur *krystallisirende Ameisensäure* gewonnen wurde.

Von allen ameisensauren Salzen, liefert nur das Kupfersalz bei der trocknen Destillation eine concentrirtere Ameisensäure (82%). — Durch Zersetzung der Alkalisalze mit Schwefelsäure oder der sauren Salze wurde nur selten und wenig einer Säure von 70% gewonnen. — Vielleicht liesse sich die Zersetzung der Oxalsäure bei Gegenwart von Ameisen- oder Essigsäure zur Darstellung der Ameisensäure benutzen. — Bei vorsichtigem Erhitzen der entwässerten Oxalsäure wurde einmal viel Ameisensäure von 55% erhalten. — Ameisensäure von 57,5%, zeigte beim Stehen über Schwefelsäure schliesslich einen constanten Säuregehalt von 63%. Es würde dieses einem Hydrate $\text{CH}_2\text{O}_2 + 1^1/_2\text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

Um in grossen Quantitäten *Ameisensäure-Aether* zu bereiten, braucht man nur dem Gemenge von Oxalsäure und conc. Glycerin die gehörige Menge des entsprechenden Alkohols zuzusetzen. Man lässt die beim Erhitzen entweichenden Dämpfe eine zeitlang zurückfliessen und destillirt erst einige Zeit nach der völligen Zersetzung der Oxalsäure.

(Compt. rend. 61,382.)

Ueber die Wirkung des übermangansauren Kalis auf Albumin. Von *Victor Subbotin.* Der Verf. hat die Versuche von Béchamp und Städeler wiederholt und ist dabei im Allgemeinen dem Städeler'schen Verfahren (Journ. f. pr. Ch. 72,251) gefolgt, nur wurde die Reaction in einer Retorte ausgeführt, welche mittelst eines Liebig'schen Kühlers mit der Vorlage verbunden war. Zur vollständigen Oxydation (bei 50—60°) von 8,4 Grm. Albumin (70 Grm. Eiweiss) wurden 30,2 Grm. übermangansaures Kali, bei einem zweiten Versuche zur Oxydation von 15,6 Grm. Albumin 51 Grm. übermangansaures Kali verbraucht. Dies stimmt mit der Angabe von Städeler, dass 1 Th. Albumin $3^1/_3$ Th. übermangansaures Kali erfordert, nahezu überein. Das bei der Reaction entstehende Alkali wurde zuerst mit Schwefelsäure, später, nachdem der Verf. sich von der Abwesenheit des Harnstoffs überzeugt hatte; durch Kohlensäure gesättigt, um Aufschluss über die Form zu erhalten, in welcher der Schwefel des Albumins zurückblieb.

Die flüchtigen Producte, welche bei 50° überdestillirten, waren an Quantität sehr gering und bestanden zum grössten Theil aus Wasser, welches indess sauer reagirte, den Geruch nach Bittermandelöl und Valeraldehyd besass und in Silberlösung eine schwache Reduction bewirkte. Der Verf. kann desshalb das Auftreten von Verbindungen $\text{C}n\text{H}_{2n}\text{O}$ nicht als bewiesen betrachten, doch hält er nach Guckelberger's Versuchen, die Bildung derselben für sehr wahrscheinlich. Die in der Retorte zurückgebliebene Flüssigkeit wurde filtrirt, verdunstet und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Dieser Auszug hinterliess beim Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, der nach der Entfernung der beigemengten syrup-

artigen Producte aus feinen, in Büscheln verworrenen Nadeln bestand, aber keine Harnstoffkrystalle enthielt. Bei der Destillation mit verdünnter Säure lieferte er eine sauer reagirende Flüssigkeit, in der jedoch nur *Essigsäure* nachzuweisen war. Der Destillationsrückstand wurde mit Kreide neutralisirt, verdunstet, mit Salzsäure angesäuert und erkalten lassen. Es schied sich *Benzoësäure* ab, die an ihren Eigenschaften und durch die Analyse des Barytsalzes erkannt wurde. Aus 24 Grm. Albumin erhielt der Verf. 0,374 Grm., also ungefähr 1,55 Proc. Benzoësäure. — Der Schwefel des Albumins war vollständig zu Schwefelsäure oxydirt, die als Kalisalz beim Ausziehen mit Alkohol zurückblieb. — Der obenerwähnte von den Krystallen getrennte braune Syrup enthielt wenigstens 3 verschiedene Körper, welche sich durch successives Behandeln mit Aether, Alkohol und Wasser trennen liessen, aber in so geringer Menge vorhanden waren, dass sie nicht näher untersucht werden konnten. (Chem. Centralbl. 1865,594.)

Mittel zur Erkennung von Holzstoff im Druckpapier. Von *S. Schapringer.* Nach Runge wird Fichtenholz von den Salzen des Anilins gelb gefärbt. Der Verf. hat gefunden, dass das Holz vieler anderer Bäume und auch der holzige Theil des Hanf- und Flachsstengels sich ebenso verhält, während Roggenstroh und Cocosfaser die Reaction in geringerem Maasse und Flachs-, Hanf- und Baumwollenfaser dieselbe gar nicht zeigt. Dieser gelb färbende Stoff lässt sich weder durch Wasser, noch durch heisse verdünnte Säuren, ätzende oder kohlensaure Alkalien entfernen, er verschwindet nur bei energischer Einwirkung oxydirender Agentien, bei der jedoch die Pflanzenfaser selbst zerstört wird. Um mittelst dieser Reaction den Holzstoff im Papier zu erkennen, werden zwei Tropfen käufliches Anilin mit etwas Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure erwärmt und in diese heisse saure Lösung eine Probe des Papiers getaucht. Bei Anwesenheit von Holzstoff tritt sofort eine mehr oder weniger intensive citronengelbe Färbung auf und wenn das so gefärbte Papier mit der Lupe betrachtet wird, zeigen sich die gelben Holzstückchen mehr oder weniger zerstreut in der weissen oder nur wenig gefärbten Masse. (Chem. Centralbl. 1865,623 und Wochenschrift des niederösterr. Gewerbevereins 1865 Nr. 15.)

Ueber die Verbreitung des Kupfers im Thierreich. Von *H. L. Ulex.* In Uebereinstimmung mit den Versuchen von W. Wicke (Göttinger Nachrichten 1865,349) hat der Verf. gefunden, dass geringe Mengen von Kupfer fast allgemein im Thierreich vorkommen. Bei der Untersuchung von Thieren aus den verschiedensten Classen und den verschiedensten Ländern liess sich dasselbe mit grosser Schärfe nachweisen. Zur Erkennung und Abscheidung des Kupfers empfiehlt der Verf. die grob zerkleinerten Theile in einer Platinschale zu verkohlen und mit kochendem Wasser auszuziehen. Das Filtrum mit der Kohle wird darauf getrocknet, letztere vom Filter getrennt und völlig eingeäschert. In der Asche befindet sich das Kupfer als Oxyd; sie wird mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, gelinde erwärmt, dann etwas Wasser hinzugesetzt, filtrirt und ausgewaschen. Die wasserhelle Flüssigkeit wird mit 20 - 30 Cc. Schwefelwasserstoffwasser versetzt an einem warmen Ort einige Stunden stehen gelassen, und der entstandene braune oder schwarze Absatz abfiltrirt. Das sehr kleine Filter wird mit dem Niederschlag getrocknet und verbrannt. Die Asche, mit

1 oder 2 Tropfen Salzsäure erwärmt, giebt mit Ammoniak eine blaue Lösung. Ueberzeugender jedoch ist es, die Asche des Filters mit Soda auf der Kohle zu reduciren und im Achatmörser die Kohle mit Wasser abzuschlämmen, wobei rothe Kupferflitter zurückbleiben. Nicht selten erhält man jedoch statt der rothen, metallglänzende, graue oder gelblich graue Flitterchen einer Legirung von Kupfer mit Blei. (Jour. f. pr. Ch. 95, 367.)

Ueber die Bromangelicasäure. Von Dr. *B. Jaffé.* Beim Erwärmen des bromangelicasauren Kali's mit Wasser zersetzt sich dieses (s. diese Zeitschr. Jahrg. 7, 720 ausführlich Ann, d. Ch. u. Ph. 135,291) nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix} C_5H_7Br_2O \\ K \end{matrix}\right\} O = CO_2 + KBr + C_4H_7Br$$

Man erhält ein vollkommen klares, wasserhelles Oel von intensivem stechendem Geruch, das schwerer als Wasser ist und bei ungefähr 97° unter theilweiser Zersetzung siedet. Wird diese Verbindung oder auch die Bromangelicasäure oder ihr Kalisalz mit überschüssigem Kali behandelt, so entsteht ein Gas, das mit hellleuchtender Flamme brennt, von Wasser und Brom reichlich absorbirt wird, mit ammoniakalischer Silberlösung keinen Niederschlag giebt, dem Allylen sehr ähnlich riecht und sehr wahrscheinlich *Krotonylen* C_4H_6 ist.

Wird das Oel C_4H_7Br mit essigsaurem Silber in Berührung gebracht, so überzieht sich dieses sofort mit Bromsilber, wahrscheinlich unter gleichzeitiger Bildung von Essigsäure-Crotyläther. Der Verf. hatte eine zu geringe Menge des Oeles, um diese Reaction zu verfolgen.

Mit Brom verbindet sich das Oel unter heftiger Wärmeentwicklung zu einer ziemlich schweren und dickflüssigen, eigenthümlich nicht stechend riechenden Flüssigkeit, welche nicht unzersetzt destillirt werden kann und nach der Formel $C_4H_7Br_3$ zusammengesetzt ist. Das C_4H_7Br verhält sich also einerseits wie das einfach gebromte Butylen, andererseits wie das dem Bromallyl homologen Bromcrotyl. (Ann. d. Ch. u. Ph. 135, 300.)

Ueber das Chrom-Acetonitrat. Von *P. Schützenberger.* Der Verf. hat versucht, ähnliche Salze, wie Scheurer-Kestner vor Kurzem bei seiner Untersuchung über die Atomigkeit des Eisens dargestellt hat[1]), mit dem isomorphen Chrom zu erhalten. — Feuchtes, mit Ammoniak gefälltes Chromoxyd wurde zur Hälfte in einem kleinen Ueberschuss von Essigsäure, zur andern Hälfte in der genau nöthigen Menge Salpetersäure gelöst, darauf die beiden Flüssigkeiten vermischt und hinreichend concentrirt. Am nächsten Tage hatte sich eine reichliche Krystallisation eines dunkelgrünen, aus kleinen Blättchen bestehenden Salzes gebildet. Dasselbe wurde gereinigt durch Krystallisation aus Wasser und zuletzt aus Eisessig, worin es, in der Hitze leicht löslich war und woraus es beim Erkalten in sehr voluminösen grünen Blättchen krystallisirte. Das Salz verlor bei 100° Krystallwasser, dessen Quantität indess nicht bestimmt wurde und hatte bei 100° getrochnet eine der Formel $\left.\begin{matrix} \overset{VI}{Cr_2} \\ 5(C_2H_3O) \\ NO_2 \end{matrix}\right\} O_6 + 2H_2O$ entsprechende

1) Jahresber. 1863, 257; diese Zeitschr. Jahrg. 1863, 539.

Zusammensetzung. Auf ungefähr 300° erhitzt entwickelte es salpetrige Dämpfe und hinterliess einen schmutzig gelben Rückstand, der sich in Wasser vollständig mit gelber Farbe löste und Chromsäure enthielt. Bei höherer Temperatur wurde die gelbe Masse plötzlich grün, in Folge der Reduction der Chromsäure. Trotzdem löste sich das Product aber noch in Wasser mit schön grüner Farbe. Der Verf. wird diese Untersuchung fortsetzen. (Bull. de soc. chim. Aout 1865,86.)

Ein neues Verfahren zur volumetrischen Bestimmung des Eisens. Von Dr. *Clemens Winkler.* Um das in einer Lösung befindliche Eisenoxyd direct zu bestimmen, empfiehlt der Verf. die Titrirung mit einer Kupferchlorürlösung von bekanntem Gehalt. Der Vorgang hierbei erfolgt nach der Gleichung

$$Fe_2Cl_3 + Cu_2Cl = 2FeCl + 2CuCl$$

Um die Beendigung der Reduction mit Schärfe beobachten zu können, werden der Eisenlösung ein paar Tropfen Rhodankalium zugesetzt. Die rothe Farbe wird beim Eintröpfeln der Kupferchlorürlösung immer lichter, verblasst endlich ganz und der nächste einfliessende Tropfen bringt sofort eine deutlich wahrnehmbare, weisse Trübung von Kupferrhodanür hervor, so dass man ein doppeltes Zeichen für die Beendigung der Reduction hat.

Die Kupferchlorürlösung stellt der Verf. dar durch Auflösen von Kupferblech in Salpetersäure, Abdampfen und Auflösen des Rückstandes in salzsäurehaltigem Wasser. Dieser Lösung wird ein dem Gewicht des trocknen Cu_2Cl ungefähr gleiche Menge Kochsalz zugefügt, um die Ausscheidung von festem Cu_2Cl zu verhindern, dann ein Streifen Kupferblech hineingestellt und so lange gekocht, bis die Lösung nahezu farblos ist. Man lässt den Kolben verkorkt erkalten und verdünnt mit salzsäurehaltigem Wasser so weit, dass 1 Cc. ungefähr 0,006 Grm. Eisen entspricht, Um die Lösung ohne Zersetzung aufbewahren zu können, wird in dieselbe eine vom Boden bis zum Halse der gut verschliessbaren Flasche reichende Spirale von starkem Kupferdraht gestellt. Eine frisch bereitete Lösung besass, auf diese Weise aufbewahrt, nach 4 Monaten noch dieselbe Reductionsfähigkeit, obgleich die Flasche sehr oft geöffnet worden war. Der Wirkungswerth des Titer's wird mit einer Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt bestimmt.

Es ist anzurathen, die Eisenlösung gehörig anzusäuern und stark zu verdünnen (auf 0,1—0,2 Grm. Eisen 500 und mehr Cc), weil dann die Erscheinungen deutlicher eintreten. Ferner darf nicht zu viel Sulfocyankaliumlösung hinzugesetzt werden, weil sonst, besonders, wenn man die Titerflüssigkeit rasch zufliessen lässt, vorzeitig schwerlösliches Kupferrhodanür gefällt wird; 4—5 Tropfen einer 10procentigen Lösung sind vollkommen hinreichend.

Die Anwesenheit gefärbter Metallverbindungen und die Gegenwart von Arsensäure sind bei dieser Methode nicht hinderlich.

Die vom Verf. angeführten Beleg-Versuche ergaben ein sehr scharfes Resultat. (Journ. f. pr. Ch. 95,417.)

Ueber die Trennung von Lanthan und Didym. Von Dr. *Clemens Winkler.* Bei Gelegenheit einer Mittheilung über volumetrische Kobaltbestimmung (diese Zeitschr. N. f. I, 463) hat der Verf. erwähnt, dass durch

Quecksilberoxyd und übermangansaures Kali nur Ceroxyd niedergeschlagen werde, während Lanthan und Didym in Lösung bleiben. Diese Angabe bedarf insofern der Berichtigung, als mit dem Cer auch das Didym gefällt wird und nur das Lanthan gelöst bleibt, so dass diese Methode ein Mittel giebt, Lanthan und Didym von einander zu trennen. Das Gemenge der 3 durch Glühen erhaltenen Oxyde löst man in heisser Salzsäure, dampft nahezu zur Trockne, um die überschüssige Säure zu entfernen, löst in kaltem Wasser, fügt eine hinreichende Menge von nassbereitetem Quecksilberoxyd zu und lässt eine schwache Lösung von *reinem* übermangansaurem Kali so lange zutröpfeln, als dessen Farbe noch verschwindet. Man lässt absetzen, giesst vom Niederschlage ab und wäscht ihn durch Decantiren vollständig aus. Er enthält Mangansuperoxyd, Ceroxyd, Didimoxyd und Quecksilberoxyd, während alles Lanthan mit einer Spur Didym in der Lösung ist. Der Niederschlag wird durch Glühen vom Quecksilberoxyd befreit, dann in warmer Salzsäure gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure abgedampft, der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst und in diese Lösung Krusten von schwefelsaurem Kali gelegt. Nach 24 Stunden wird das gefällte Krystallpulver von $KO,SO_3 + \left.\begin{matrix}Ce\\Di\end{matrix}\right\} O,SO_3$ mit schwefelsaurem Kali ausgewaschen und Cer und Didym nach einer der bekannten Methoden getrennt.

Aus der das Lanthan enthaltenden Lösung wird das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff entfernt und dann das Lanthan mit Oxalsäure gefällt. Das aus dem oxalsauren Salz durch Glühen erhaltene Oxyd gab mit Säuren beinahe ganz weisse Salze, deren Lösungen auch bei starker Concentration vor dem Spectroskop nur die Linien Di a und Di b zeigten und desshalb, bei der Empfindlichkeit der Gladstone'schen Reaction, nur eine sehr geringe Menge Didym enthalten konnten.

Eine Hauptbedingung zum Gelingen dieser Trennung ist die Gegenwart einer hinreichenden Menge Cer. Eine cerfreie Lanthan-Didymlösung giebt zwar mit Quecksilberoxyd und übermangansaurem Kali auch eine schwache Fällung von Didym, aber die bei Weitem grössere Menge bleibt mit dem Lanthan gelöst. Fügt man jetzt aber neutrales Cerchlorür zu und fährt mit dem Zutröpfeln der Chamäleonlösung fort, so ist bald alles Didym mit dem Cer niedergeschlagen.

Im Uebrigen ist es nöthig, dass man mit salzsauren Lösungen arbeite, wie denn überhaupt auch bei dieser Methode alle die Regeln zur Geltung kommen, welche der Verf. früher bei der Beschreibung der Kobaltbestimmung als wesentlich aufgestellt hat. (Journ. f. pr. Ch. 95,410.)

Ueberführung des Benzols in Hexylen. Von *L. Carius.* Nach einer früheren Angabe des Verf. (Ann. d. Ch. u. Ph. 126,203) verbindet sich das Benzol direct mit 3 Molec. Unterchlorigsäurehydrat. Das so gebildete Phenylentrichlorhydrin $\left.\begin{matrix}\Theta_3\\Cl_3\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}C_6H_6\\H_3\end{matrix}\right.$ ist das Chlorhydrin einer zuckerähnlichen Substanz $\Theta_6\left\{\begin{matrix}C_6H_6\\H_6\end{matrix}\right.$, die der Verf. daraus dargestellt hat. Diese sowohl, wie das erwähnte Trichlorhydrin liefern beim Behandeln mit Jodwasserstoff als einzige Producte Jodwasserstoff-Hexylen oder unter gewissen Umständen Hexylen selbst. (Ann. d. Ch. u. Ph. 136,71.)

Nachweisung des Traubenzuckers neben Rohrzucker von *E. Icery.* Ein halber Cubikcentimeter einer schwachen Kupfervitriollösung wird unter beständigem Umrühren mit 25 CC. conc. Notronlauge übergossen. Die decantirte Flüssigkeit ist sorgfältig vor Ammoniakzutritt zu bewahren. Hat man einen Zuckersaft zu untersuchen, so giebt man ein Drittel des Volumens an alkalischer Kupferlösung hinzu. Bei Gegenwart von Invertzucker wandelt sich die tiefblaue Lösung nach 2 – 3 Minuten in eine violettrothe um. (Ann. Chim. phys. [4]. 5,394.)

Darstellung der Lackmustinktur zu Titrirversuchen von *Berthelot* und *A. De Fleurieu.* Man bereitet zunächst eine concentrirte, wässrige Lackmustinktur, fügt Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu, kocht einige Augenblicke um die Kohlensäure zu entfernen und setzt dann Barytwasser bis zur deutlichen Blaufärbung zu. Den Ueberschuss an Baryt entfernt man durch einige Blasen Kohlensäure, kocht auf, filtrirt und vermischt die Tinktur mit $^1/_{10}$ ihres Volumens an Weingeist. Sie wird dadurch sehr haltbar. (Ann. chim. phys. [4]. 5, 189).

Darstellung von Fluorsilicium im Grossen, patentirt von *R. A. Brooman.* Durch Glühen eines Gemenges von Flussspath, Kieselerde und *Kohle* werden $^2/_3$ des Fluors im Flussspath als Fluorsilicium gewonnen, Setzt man dem Gemenge als Flussmittel eine entsprechende Menge Thon zu, so werden bis zu 68% des Fluors ausgetrieben. Man glüht in einem mit Röhren versehenem Tiegel ein Gemenge von 11 Aeq. Kieselerde, 18 Aeq. Fluorcalcium und 30 Aeq. Kohle und der geeigneten Menge Thon. (Polyt. Journ. 177,171.)

Apparat zur Darstellung des Phosphorsäureanhydrids. Von *A. Graf Grabowski.* Die Herrichtung besteht aus einer unten offenen Trommel, 14 Zoll hoch und 12 Zoll weit, aus verzinntem, hartgelöthetem Eisenblech. Sie wird an einem vorspringenden Rande von einem hölzernen Gestell getragen und hat im Deckel einen innen geknickten, etwa 1 Zoll weiten Schornstein, den man während der Verbrennung mittelst eines durchbohrten Korkes *c* verengen kann. In die Seitenwand ist ein kupferner Löffel, dessen eiserner Stiel in einem Holzpropfen festgesteckt ist, eingefügt. Dieser seinerseits passt in die viereckige $1^1/_2$ Zoll weite Tubulatur der Trommel. Unter der offenen Trommel steht ein Glasgefäss, in das ein weitmündiger, blecherner Trichter, der oben etwa $^1/_4$ Zoll weiter ist als die Trommel, und sie genau verschliesst, einmündet. Durch Wegnahme eines Brettchens kann die Spalte zwischen Trommel und Trichter vergrössert werden, wenn die entsauerstoffte Luft erneuert werden soll. Beim Beginn der Operation wird der Löffel mittelst einer Spirituslampe erhitzt und der in die Glasbüchse hineingepasste Trichter möglichst schliessend an die Trommel gestellt.

Der in Stücke geschnittene, gut abgetrocknete Phosphor wird jetzt mit einer Zange eingetragen, indem man den heissen Löffel am Pfropfen fassend der Tubulatur nähert, ein Phosphorstück hineinlegt und den Löf

fel in seine frühere Lage zurückbringt. Den Luftzutritt regelt man mittelst Senkung des Trichters und Lüftung des Korkes im Schornstein.

Nur Anfangs, bevor die Trommel warm geworden ist, quillt etwas Dampf aus der Spalte zwischen Trichter und Trommel; die aus dem Schornstein austretende Dampfmenge ist, wenn man mit der Erneuerung der Luft wartet, bis der Phosphor abgebrannt ist, ganz unbeträchtlich. Arbeitet man bei trockenem Wetter, so ist das Product immer pulverig und lässt sich leicht und vollständig mit den Händen in das Glasgefäss hinunterklopfen. (Sitzungsb. d. Akad. z. Wien 1865 Bd. 51.)

Ueber einen neuen rothen Farbestoff aus der Faulbaumrinde. Von *Buckner.* Vor zwölf Jahren machte der Verf. der k. Akademie eine Mittheilung über einen von ihm in der Rinde von *Rhamus Frangula* entdeckten gelben und flüchtigen Farbstoff, den er *Ramnoxanthin* genannt hat. Der Verf. wurde auf diesen Farbstoff aufmerksam gemacht durch seine Eigenschaft, sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach und nach zu verflüchtigen. Weisses Papier, worin die genannte Rinde eingewickelt ist, färbt sich mit der Zeit deutlich gelb und die innere Fläche der Rinde (Wurzelrinde) bedeckt sich mit einer Menge prächtiger, goldgelber und seidenartig glänzender Kryställchen, die man besonders gut mit dem Vergrösserungsglase wahrnehmen kann. Trotz dieser Flüchtigkeit des Rhamnoxanthins ist es dem Verf. doch noch nicht gelungen, eine zum näheren Studium genügende Menge desselben im sublimirten Zustande darzustellen. In grösserer Menge und zwar in Form eines gelben Pulvers kann man den Farbstoff erhalten durch Verdampfen des alkoholischen oder ätherischen Auszuges aus der Faulbaumrinde und weitere Reinigung des aus den concentrirten Auszügen sich ausscheidenden Rhamnoxanthins. Da dem Verf. aber diese Darstellungsweise auf nassem Wege keine Gewähr für die vollkommene Reinheit des Farbstoffes darzubieten schien, so kehrte er wieder zum Versuche der Sublimation zurück. Auf nassem Wege dargestelltes Rhamnoxanthin wurde, mit Quarzsand gemengt, in einem mit einer mattgeschliffenen Glasplatte bedeckten Glase auf einen geheitzten Ofen gestellt und dort während der Wintermonate sich selbst überlassen. Zuerst sublimirten langsam und in geringer Menge goldgelbe Krystallblättchen von Rhamnoxanthin, aber später erschienen anstatt dieser gelbrothe oder morgenrothe, ein lockeres Sublimat bildende nadelförmige Prismen des neuen Farbstoffes. Dieser gelbrothe Farbstoff, dessen Bildung der Verf. schon in seiner früheren Mittheilung angedeutet hat, ist offenbar ein Produkt der Zersetzung des Rhamnoxanthins unter dem Einflusse der Wärme. Er zeigt in seinem Aussehen eine so grosse Aehnlichkeit mit dem Alizarin (Krapproth), dass er davon kaum unterschieden werden kann[1]). Dass er aber mit diesem nicht identisch ist, beweist schon seine leichtere Löslichkeit in Alkohol und die Eigenschaft dieser Lösung, auf Zusatz von Alkalien intensiv kirschroth oder johannisbeerroth gefärbt zu werden, während die Auflösung des Alizarins dadurch bekanntlich eine purpurrothe, bei reflectirtem Lichte violett erscheinende Färbung annimmt. Der Verf. hofft bald Näheres über die Eigenschaften dieses Farbstoffes berichten zu können. (Ber. d. Akad. z. München 1853 Nr. 25.)

---

1) **Auch mit dem Nucin, dem sublimirbaren rothgelben Farbstoff der Wallnussschalen, besitzt er grosse Aehnlichkeit.**

Ueber das thermische Aequivalent des Magnesiums von *Th. Woods.* In der schon früher (Jahresb. 1852, 28) beschriebenen Weise, hat der Verf. die Oxydationswärme des Magnesiums bestimmt. Mehrere Versuche ergaben übereinstimmend, dass 1 Aeq. *Magnesium* bei der Verbrennung oder Oxydation genau *doppelt* so viel Wärme entwickelt, als 1 Aeq. Zink. 0,9718 Grm. (=1,5 grain) Magnesium erhöhen bei ihrer Verbrennung die Temperatur von 647,9 Gr. (=1000 grain) Wasser um 10,7° (=19,2 F.). Das Aequivalent Zink (=7,7744 Gr.) bringt in derselben Wassermenge eine Temperaturerhöhung von nur 5,3° hervor. Magnesium zeigt demnach die höchste Wärmeentwickelung, denn selbst Kalium und Natrium bringen in 1000 Grain Wasser eine Temperaturerhöhung von nur 9,72° (=17,5 F.) hervor.

Ebenso ist auch die bei der Verbindung des Magnesiums mit *Chlor* frei werdende Wärme beträchtlicher als bei allen anderen Körpern. Addirt man zu der beim Lösen von Magnesium in Salzsäure frei werdenden Wärme, diejenige Wärme hinzu, welche bei der Zersetzung absorbirt wird, so ergiebt sich, dass 1 Aeq. Magnesium (0=1) bei der Verbindung mit Chlor, die Temperatur von 1000 grain Wasser um 14° (25,2° F.) erhöht. 1 Aeq. *Zink* würde unter diesen Umständen eine Erhöhung von 6,25° (11,25° F.) und Kalium 12,7° (22,9° F.) hervorbringen. (Phil. Mag. [4] 30,49.)

Ueber die Umwandlung des Chlorbenzoyls in Benzylalkohol. Von *E. Lippmann.* In flüssiges Natriumamalgam, welches mit einer Schicht Chlorbenzoyl bedeckt war, wurde ein langsamer Strom trockner Salzsäure geleitet. Es entwickelte sich nur sehr wenig Wasserstoff. Nach einigen Tagen wurde die Flüssigkeit vom Amalgam getrennt, Kali zur Entfernung des überschüssigen Chlorbenzoyls hinzugefügt und mit Aether geschüttelt. Beim Abdestilliren des Aethers blieb eine Flüssigkeit, die durch fractionirte Destillation in ein bei 206—212° siedendes, angenehm riechendes Oel und einen braunen harzigen Rückstand zerlegt wurde. Das Oel war Benzylalkohol, es lieferte bei der Oxydation mit Salpetersäure, Benzoësäure und beim Behandeln mit Natrium und Chloracetyl den Essigsäure-Benzyläther.

Bei der Einwirkung des Wasserstoffs bildet sich offenbar zuerst Benzaldehyd[1]) und dieser geht, wie Friedel gezeigt hat, durch Aufnahme von Wasserstoff leicht in Benzylalkohol über. (Bull. de la soc. chim. Oct. 1865, 249.)

Beiträge zur Kenntniss der Anilinfarbstoffe. Von *G. Städeler.* Azobenzol verändert sich beim Erhitzen auf 230° in zugeschmolzenen Glasröhren nicht, ebensowenig eine Mischung von Azobenzol und Anilin. Auch salzsaures Anilin für sich oder mit Anilin gemischt, erleidet keine wesentliche Zersetzung, es bildet sich in letzterem Fall bei 150—160° eine violette, bei 200—230° eine blaue, harzähnliche Substanz in sehr geringer Menge, deren Entstehung dem oxydirenden Einfluss der mit eingeschlossenen Luft zuzuschreiben ist. Wird salzsaures Anilin (2 Aeq.) mit Azobenzol (1 Aeq.) erhitzt, so wird die Mischung bei 170° schön violett, bei 230° tief dunkel-

1) Chiozza (Compt. rend. 36,631) erhielt bereits aus Chlorbenzoyl mit Wasserstoffkupfer und Kolbe (Annal. d. Chem. u. Ph. 98,344) aus Cyanbenzoyl mit Zink und Salzsäure Bittermandelöl. F.

blau. Wasser löst dann einen an Salzsäure gebundenen violetten Körper, die Hauptmenge bleibt ungelöst, löst sich aber mit Zurücklassung von etwas huminartiger Substanz mit rein blauer Farbe in Weingeist und liefert beim Verdunsten eine glänzend kupferrothe, dem Anilinblau sehr ähnliche Masse. — Beim Erhitzen gleicher Aequiv. von Azobenzol und salzsaurem Anilin entstehen dieselben Farbstoffe, aber es bleibt Azobenzol unzersetzt. — Salzsaures Toluidin und Azobenzol liefern bei 230° einen in Wasser löslichen rubinrothen Farbstoff, eine kleine Menge eines schwerer löslichen violetten Farbstoffes und einen in Wasser unlöslichen, in Weingeist mit blauer Farbe löslichen Farbstoff, der beim Verdunsten dunkelbronzefarben ohne Kupferglanz zurückbleibt. — Anilin und Nitrobenzol wirken bei 200° nicht aufeinander ein. Ein Gemisch von salzsaurem Anilin (2 Aeq.) und Nitrobenzol (1 Aeq.) färbt sich bei 150° violett, bei höherer Temperatur blau. Beim Auskochen mit Wasser entsteht eine intensiv blau gefärbte, aber nur wenig Farbstoff enthaltende Lösung, die durch Alkalien fast rosenroth wird. Auch Salzsäure löste nur wenig auf. Die ungelöst bleibende pulverförmige Masse war in Weingeist fast vollständig löslich. Die rein blaue Lösung wurde durch Alkalien nicht geröthet und hinterliess beim Verdampfen eine kupferglänzende Masse, die mit dem aus Anilin und Azobenzol erzeugten Blau identisch zu sein scheint. Beim Erhitzen gleicher Aeq. von salzsaurem Anilin und Nitrobenzol entsteht im Wesentlichen ein in Wasser löslicher Farbstoff, der durch Natron als brauner, in Weingeist mit kirschrother Farbe löslicher Niederschlag gefällt wird. Die alkoholische Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen grünlich bronzefarbenen Niederschlag, mit Salzsäure versetzt bekommt sie einen Stich ins bläuliche. — Toluidin und Nitrobenzol liefern keine Farbstoffe. — Hydrazobenzol wird beim Erhitzen für sich auf 180° in Azobenzol und Anilin gespalten und salzsaures Benzidin giebt beim Erhitzen für sich, oder mit Azobenzol, oder mit Anilin bei 230° keine Farbstoffe.

1 Th. reines Anilin (Siedep. 188° bei 730mm. Druck, theils aus Benzoësäure, theils aus Acetanilid dargestellt) wurde mit 3 Th. einer 43,5 procentigen Arsensäurelösung allmählich auf 160° erhitzt. Anfänglich ging viel Anilin über, es entstand eine violette Lösung und es blieb ein in Wasser unlöslicher, in Alkohol mit rein violetter Farbe löslicher Farbstoff. Diese Farbstoffe sind indess durchaus verschieden von dem Fuchsinroth, welches nur bei Anwesenheit von Toluidin entsteht. — Der Verf. zieht aus dieser Untersuchung den Schluss, dass die Ansicht, das Anilin allein liefere keine Farbstoffe, nicht richtig sei, da die davon abstammenden Körper sich durch prachtvoll violette und blaue Farben auszeichnen, dass aber lebhaft rothe Pigmente nur aus dem Anilin oder dem Azobenzol erhalten werden, wenn diese Körper mit Toluidin gemengt sind. (Chem. Centralbl. 1865,674 aus d. Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. in Zürich Bd. 9.)

Versuche zur Darstellung des Acetylens. Von *P. de Wilde.* 1) *Aetylenchlorid* liefert auf eine genügend hohe Temperatur erhitzt, neben geringen Mengen Acetylen, nach HCl, H, CH_4 und ein mit Brom verbindbares Chlorid. 2) Bei der gleichen Zersetzung des gechlorten Aethylens bildet sich ebenfalls nur wenig Acetylen. 3) Bei der Verbrennung des *Aetylens* in Luft und in Chlor entsteht C_2H_2. Ebenso ist es im brennenden Leuchtgas enthalten und der Verf. hält es für wahrscheinlich, dass das hier ent-

stehende Acetylen mehr zur Erhöhung der Leuchtkraft beiträgt, als das ursprünglich im Leuchtgas enthaltene Aetylen. (L'Institut. Nr. 1648, 247.)

Ueber die Bereitung und einige Eigenschaften der Pyrogallussäure. Von *Victor de Luynes* und *G. Esperandieu.* Die Verf. zersetzen die Gallussäure mit ihrem dreifachen Gewicht Wasser in einem aus Bronze gemachten Papin'schen Topf, bei einer Temperatur von 200 – 210°. Nach zwei Stunden ist die Operation beendet, und man erhält genau die nach der Gleichung $C_{14}H_6O_{10} = 2CO_2 + C_{12}H_6O_6$ berechnete Menge von wenig gefärbter, durch Thierkohle leicht zu reinigender Pyrogallussäure, in Wasser gelöst. Durch Abdampfen, Kristallisirenlassen und Destilliren im luftleeren Raum erhält man sie vollständig weiss. Auffallend war es, dass die gebildete Kohlensäure durch die Fugen des Topfes entwich, während der überhitzte Wasserdampf zurückgehalten wurde. — Durch die Einwirkung von NH_3 erhielten die Verf. eine krystallinische Verbindung analog der, die das Orcin bildet. Mit dem Chinin erhielten sie eine schwer krystallisirbare Verbindung. Mit Chloracetyl wird unter Entwicklung von HCl ein kristallisirtes Product erhalten, das die Verf. noch weiter zu untersuchen gedenken (Compt. rend. 61,487.)

Ueber übersättigte Lösungen von *J. Jeannel.* Die übersättigte Lösung eines Salzes kristallisirt, wenn sie mit einer kaltgesättigten Lösung desselben Salzes zusammenkommt. Dampft man eine übersättigte *Alaunlösung* so weit ab, dass sie nur die dem kristallisirten Alaun zukommende Wassermenge enthält, und lässt sie an der Luft erkalten, so scheidet sich ein modificirtes Salz ab, welches an der Luft, unter Wärmeentwickelung und beträchtlicher Volumenvergrösserung in gewöhnlichen Alaun übergeht.

Die Krystallisation der übersättigten Lösungen wird nicht durch in der Atmosphäre befindliche Salztheilchen bewirkt. Die Gegenwart des O, NH_3, HS u, s. w. in der Luft verhindert das Vorhandensein darin der meisten Salze, welche übersättigte Lösungen bilden.

Die Dimensionen der Gefässöffnungen sind vom grössten Einfluss auf das Verhalten der übersättigten Lösungen. Ein kleiner Durchmesser der Gefässöffnung verhindert die Krystallisation fast gänzlich. Die übersättigte Lösung des *weinsauren Natrons* krystallisirt in einer luftleeren und vor der Lampe zugeschmolzenen Retorte.

Die Gefässwandungen verhindern mehr oder weniger die Krystallisation. Ist die Oberfläche der Wandungen grösser als die der Lösung, so wird die Krystallisation gänzlich verhindert.

Eine bei 33° gesättigte *Glaubersalzlösung* kann vermittelst eines Rohres oder Glasstabes tropfenweise auf eine Glas- oder Metallplatte gebracht werden. Sie erkaltet hier, ohne zu krystallisiren. Verdampft man diese Lösung bei gelinder Wärme oder in der Sonne, so scheidet sie feine Krystallbüschel eines nicht verwitternden Salzes ab. Verdampft man sie bei 20°, so setzt sie nicht verwitternde Dodekaëder ab. — Dieselbe Lösung kann am Ende eines Glasstabes von 3 – 4 Millim. Durchmesser erkalten und lange Zeit ohne zu krystallisiren, an der Luft gehalten werden. Sie krystallisirt nicht in grossen, verwitternden, prismatischen Nadeln, sondern liefert beim Eintrocknen luftbeständige Dodekaëder.

Eine übersättigte *Alaunlösung* trocknet an der Luft ein, ohne zu krystallisiren, wenn sie in einer dünnen Lage auf eine schwach erwärmte Glasplatte gebracht wird. (Compt. rend. 61,412.)

Ueber die Verdünnung concentrirter Lösungen von *A. Vogel.* 1) Hat man eine Flüssigkeit vom spec. Gew. a, auf das spec. Gew. b zu verdünnen, so hat man auf je Acc dieser Flüssigkeit, xcc Wasser hinzuzusetzen, nach der Formel: $x = \frac{A.(a-b)}{C-1.}$

2) Hat man aus einer Lösung om sp. G. a, Acc vom spec. Gew. C. zu bereiten, so nehme man xcc der schwereren Lösung und versetze sie mit A—xcc Wasser nach der Formel $x = \frac{A(C-1)}{a-1}$.

(Deutsche ill. Gewerbezeitg. 1865, Nr. 26.)

Eine neue Methode zur Darstellung des Methyls von *M. P. Schützenberger* besteht darin, einen *Ueberschuss* von Bariumsuperoxyd auf Essigsäureanhydrid *in der Wärme* einwirken zu lassen. Die Entwicklung ist regelmässig und der Process geht genau nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\left(\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O\right)+BaO_2=2CO_2+C_2H_6+\left.\begin{matrix}Ba\\2C_2H_3O\end{matrix}\right\}O_2.$$

(Compt. rend. 61,487.)

Ueber die Bestimmung des Indigblaus von *C. Ullgren.* Der Verf. hat sich zunächst überzeugt, dass bei der Reduktion mit Traubenzucker und alkoholischer Natronlösung (nach *Fritzsche*), oder mit Eisenvitriol und Natronlauge übereinstimmende Zahlen erhalten werden.

Bei der Reduktion des Indigblaus tritt stets ein Verlust dessselben ein. Von einem aus Indigküpe abgeschiedenen und 2 Mal nach Fritzsche's Methode gereinigten Indigo wurden nur 86,87% des angewandten Materials wiedergewonnen, als er einer nochmaligen Reduktion unterworfen wurde. Innerhalb gewisser Grenzen ist hierbei die Menge an Natronlauge ohne Einfluss auf den constanten Verlust. Zur volumetrischen Bestimmung des Indigo's eignet sich am besten die Oxydation mit *rothem Blutlaugensalz* bei Gegenwart von überschüssiger *Soda.* Man löst 1 Gr. Indigo in 10 Gr. schwachrauchender Schwefelsäure bei sehr gelinder Wärme (unter 50°) auf, verdünnt bis zu 1 Liter. nimmt von der Lösung 20cc., die wiederum bis zu 1 Liter verdünnt werden, fügt zu der letzteren Lösung 20 cc einer kaltgesättigten Sodalösung und titrirt, in einer Porzellanschale, mit der Blutlaugensalzlösung, bis zur Entfärbung. Die Lösung des Blutlaugensalzes enthält im Liter etwa 2,5 Gr. Salz. Durch Gegenversuche mit reinem Indigo lässt sich der absolute Werth dieser Lösung bestimmen. (Journ. of the chem. soc. [2]. 3, 217.)

Ueber den Salpetersäure-Aether von *G. C. Wittstein.* Bei Versuchen

salpetersaures Ammoniak im Grossen darzustellen, durch Einleiten von NH_3 in starke Salpetersäure, bildete sich durch einen zufälligen Alkoholgehalt des Ammoniakgases eine ziemlich ansehnliche Menge *Salpeteräther*. Bei wiederholter Rektifikation zeigte derselbe den Siedepunkt 87,2° (bei 721,5 Mill.) Spec. Gew. bei 17° = 1,0948. Da bei dieser Reaktion das NH_3 dem sonst angewandten Harnstoff ähnlich zu wirken schien, liess der Verf. ein Gemisch von 3 Th. stärksten Ammoniaks und 1 Thl. Alkohl von 95° in Salpetersäure von 1,42 Tropfen, erhielt aber keinen Aether. Als aber ein Gemisch von 4 Thl. Ammoniak (von 0,886 spec. Gew.) und 1 Thl. Alkohol von 95° im Wasserbade erwärmt und die Dämpfe in Salpetersäure von 1,42 sp. G. geleitet wurden, trat eine lebhafte Reaktion ein und es bildete sich Salpeteräther. Von 2 Pfd. Salpetersäure 1½ Unzen Aether). (N. Jahrb. f. Pharm. 24,1.)

Reaktion auf Leim von *Carey Lea*. Bringt man Leim in eine saure Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, so wird er roth und bildet bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit eine schön *rothe* Lösung. Kocht man diese Lösung einige Minuten lang, so wird sie dunkler. Die heisse Lösung nimmt auf Zusatz von chlorsaurem Kali rasch eine schmutzig hellgelbe Farbe an. Die rothe Farbe scheint zu ihrer Entstehung einer gewissen Zeit zu bedürfen, die durch Erwärmen nicht ersetzt werden kann.

Leim löst sich in einer siedenden Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, mit *gelber* Farbe. — Die Reaktion mit Quecksilberoxydlösung ist übrigens nicht sehr empfindlich. Bei einem Gehalt der Lösung von 0,5% Leim, tritt nach 24 Stunden nur eine schwache, aber deutliche Röthung ein.

Der Verf. stellte dann noch Versuche mit *Metagelatin* an. Zu diesem Zweck liess er Leim in kalter Oxalsäurelösung aufquellen und erwärmte dann vorsichtig noch so lang, bis die Masse beim Erkalten flüssig blieb. Die Flüssigkeit wurde hierauf mit kohlensaurem Kalk bis zur Entfernung aller Oxalsäure geschüttelt. Eine solche Lösung hielt sich in einem verstöpselten Gefässe, Monate lang im warmen Zimmer, ohne zu faulen. Sie war fast so flüssig wie Wasser, vollkommen neutral und geschmacklos. Wurde zu dieser Lösung salpetersaures Quecksilberoxyd gegossen, so entstand zunächst ein weisslicher, flockiger Niederschlag, welcher, gerade wie die überstehende Flüssigkeit, nach einigem Stehen stark roth wurde. Die Reaktion war mit diesem Leim viel deutlicher als mit gewöhnlichem. (Sillim. Amer. Joun. [2] 40,81.)

Ueber die Behandlung des Opiums mit Terpentinöl von *Gobley*. Zerkleinertes smyrnaer Opium wurde im Wasserbade mit Terpentinöl digerirt. Beim Verdunsten der Lösung schieden sich neben etwas Harz und einem Oele ziemlich voluminöse Krystalle aus, welche gehörig gereinigt, sich als *Narcotin* erwiesen. Terpintinöl wirkt also auf Opium wie Aether ein. Obige Beobachtung bestätigt zugleich Pelletier's Ansicht, dass das Narcotin frei im Opium enthalten ist. (Journ. de ph. et de chim. [4] 2,156.)

Magnetische Untersuchung.

Von G. Wiedemann.

(Pogg. Ann. 126,1.)

Ueber den Magnetismus der Salze der magnetischen Metalle. Wir können hier der Natur dieser Zeitschrift nach nur die Hauptschlüsse mittheilen, die der Verf. aus seinen Beobachtungen zieht. Die Messung der magnetischen Wirkung der Salze und Salzlösungen geschah mit Hülfe eines Drehwiderstandes (d. Torsion.). Die zu untersuchende Lösung hing in einem mit einer Marke versehenen Glasgefäss an einem *Neusilberdraht* vor einem Elektro-Magneten und die Ablenkung wurde in bekannter Art mittelst eines Maassstabs, der sich in einem am Draht befestigten Spiegel spiegelte, beobachtet.

Dürfte man voraussetzen, dass die Kraft, mit der der Aufhängungsdraht während seiner Drillung in seine Ruhelage zurückzukehren strebt, seiner Torsion direct proportional ist, so würde die Anziehung oder Abstossung des gefüllten Glasgefässes ebenfalls dieser Torsion proportional sein. Ist ferner anzunehmen, dass das magnetische Moment des letzteren der magnetisirenden Kraft proportional ist, so müsste jene Torsion dem Quadrat dieser Kraft entsprechen. Dies tritt genügend nur bei dem Neusilberdraht ein und es ergiebt sich, dass die ablenkende Kraft dem Quadrat der magnetisirenden Kraft, also innerhalb der Gränzen der Beobachtung das magnetische Moment des mit der Salzlösung gefüllten Glasgefässes der auf dasselbe wirkenden magnetisirenden Kraft direct proportional ist.

Magnetisches Verhalten verschieden gesättigter Lösungen desselben Salzes. Die Versuche wurden an je vier wässrigen Lösungen von Eisenchlorid und Manganchlorid angestellt, deren Salzgehalt durch Verdünnung mit Wasser auf $^{3}/_{4}$ dann $^{1}/_{2}$ und dann $^{1}/_{4}$ ihres ursprünglichen Gehaltes ($^{1}/_{1}$) vermindert wurde. Bei stets 13° wurde jede Lösung in dem Torsionsapparat zwei verschiedenen Intensitäten des magnetisirenden Stroms der magnetischen Wirkung ausgesetzt. Das zu diesen Versuchen für die Salzlösungen benutzte Gefäss mit Wasser gefüllt zeigte statt der Anziehung durch den Elektromagnet eine Abstossung; es war also überwiegend diamagnetisch. Zieht man den Magnetismus des mit Wasser gefüllten Gefässes von dem Magnetismus desselben bei seiner Füllung mit den Salzlösungen ab, so erhält man Zahlen aus denen sich ergiebt, dass sich *der Magnetismus der Salzlösungen direct durch Addition des*

Magnetismus des Lösungsmittels und des in demselben gelösten Salzes ergiebt und dass der Magnetismus des letztern proportional ist dem in der Raumeinheit enthaltenen Gewicht desselben. Hierbei ist der Unterschied der Wassermenge im Gefäss, je nachdem es mit reinem Wasser oder mit der Salzlösung gefüllt ist, vernachlässigt. Aehnliche Beobachtungen hat bereits Plücker (Pogg. Ann. 74,325 [1848]) gemacht. Eine ausnahmsweise Abnahme des magnetischen *Momentes* der Gewichtseinheit des Salzes bei abnehmender Concentration in den Eisenchloridlösungen, die der Verf. beobachtete, dürfte auf der Bildung basischer Salze in den verdünnten Lösungen und der schwächer werdenden magnetischen Wechselwirkung der mehr entfernten Salztheile beruhen.

Einfluss des Lösungsmittels. In diesem Fall wurde dasselbe Verhalten wie im vorhergehenden Fall gefunden. Es ist also auch hier der Magnetismus des gelösten Salzes für sich von der Natur des Lösungsmittels nahezu unabhängig.

Einfluss der Wärme auf den Magnetismus der gelösten Salze. In das mit der Salzlösung gefüllte Glasgefäss wurde ein Thermometer eingesenkt, das Glasgefäss erhitzt und der Magnetismus desselben bei seiner allmähligen Abkühlung (in einem doppelwandigen Luftbad) beobachtet. Wurde das Glasgefäss nur mit Wasser gefüllt, so ergab sich durch einen zufälligen Umstand, dass sich sein Diamagnetismus mit Erhöhung der Temperatur fast gar nicht änderte. Zog man daher diesen von dem Magnetismus der Salzlösungen ab, so ergab sich der Einfluss der Temperatur auf den Magnetismus des in demselben befindlichen Salzes. Der Untersuchung wurden zwischen 90°—10° schwefelsaures Eisen-oxydul und -oxyd, Eisen-chlorür und -chlorid, schwefelsaures Nickeloxydul, salpetersaures Kobaltoxydul und rothes Blutlaugensalz unterworfen. Es ergiebt sich aus ihr, dass *der Magnetismus der gelösten Salze, soweit die Beobachtungen reichen, proportional mit der Temperatur abnimmt und zwar ändert sich trotz der grossen chemischen Verschiedenheit der untersuchten Salze, ihr Magnetismus hierbei nach demselben Gesetze.*

Verhalten der Lösungen verschiedener Salze der magnetischen Metalle. Ueber diesen Gegenstand liegen Versuche von Faraday, Plücker und E. Becquerel vor, die aber mit nicht so reinen Verbindungen, als der Verf. verwendet hat, ausgeführt worden sind. Verwandt wurde schwefels. und salpeters. Nickel- und Kobaltoxydul und Chlor-nickel und -kobalt; schwefels. Eisen- und Mangan-oxydul, Manganchlorür, und Chrom- und Eisen-chlorid, salpeters. Eisen-oxyd (basisch), und -oxydul und salpeters. Mangan-oxydul, schwefels. und salpeters. Chromoxyd und schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak. Bezeichnet man mit *dem specifischen Magnetismus eines*

Salzes das durch die magnetisirende Kraft Eins in der Gewichtseinheit desselben erregte temporäre magnetische Moment, so ergiebt sich, *bei den analog zusammengesetzten Salzen desselben Metalles, dass das Product des spec. Magnetismus derselben mit ihrem Atomgewicht unveränderlich ist.* Also ist der durch die magnetisirende Kraft Eins erregte temporäre Magnetismus je eines Atoms der Verbindung einer bestimmten Oxydationsstufe eines Metalls mit verschiedenen Säuren stets derselbe. Dabei verhalten sich die Sauerstoffsalze und Haloidsalze ganz gleich. Ferner zeigt sich, dass bei gleichen Zuständen der verschiedenen Metalle in ihren Verbindungen, wie in den Oxydulsalzen, nicht das Eisen, sondern das Mangan den höchsten Magnetismus zeigt. Die Salze der verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles (Fe) besitzen dagegen bei gleichem Metallgehalt einen sehr verschiedenen Magnetismus. So verhält sich der Magnetismus der Eisenoxydulsalze zu dem der Eisenoxydsalze bei gleichem Eisengehalt (1 Fe) wie 1 : 1,24 etwa. Ferner ist wie bekannt eine Lösung von saurem chromsaurem Kali diamagnetisch; sie wird aber magnetisch, sobald die Chromsäure in ihr in Chromoxyd übergeht; ebenso ist das rothe Blutlaugensalz entschieden magnetisch, das gelbe schwach diamagnetisch. Es ist indess nicht einmal erforderlich, dass sich ein Atom eines Metalles mit verschiedenen Mengen Sauerstoff, Chlor u. s. w. vereint, um ihm in seinen Salzen einen verschieden starken Magnetismus zu ertheilen. Es genügt dazu schon ein ungleiches moleculares Verhalten derselben Oxydationsstufe in ihren Verbindungen. So zeigten sich bei der Untersuchung der Eisen-Oxydsalze Abweichungen von der Gleichheit ihres Magnetismus bei gleichem Eisengehalt, veranlasst durch die Anwesenheit von basischen Salzen in den Lösungen, die selbst bei einem Ueberschuss an Säuren sich in verdünnten Lösungen bilden können. In diesen Fällen erwies sich der Magnetismus der Lösungen, wenn er auf einen Gehalt von einem Atom Eisenoxyd berechnet wurde, stets als *zu klein* im Verhältniss zu den eben erwähnten Werthen desselben in den sauren Lösungen der Salze. In all diesen Fällen befand sich das Oxydhydrat zum Theil im *colloïden* Zustande. Auch zeigten Lösungen von colloïdem Eisenoxyd, welche durch Dialyse mittelst Pergamentpapier aus einer Eisenchloridlösung gewonnen waren, die mit einer zur Fällung des Oxydhydrats unzureichenden Menge von wässerigem Ammoniak versetzt war, obgleich diese Lösung in 10cc 0,2 Gr. Eisenoxyd enthielt, sich doch kaum magnetisch. Ein Tropfen Schwefelsäure, der das Oxyd abschied und theilweise löste, erhöhte gleich den Magnetismus; und $^1/_5$ des Vol. der Lösung an Salzsäure (die alles Oxyd löste) brachte den Magnetismus auf das früher beobachtete Maass.

Magnetismus der festen Salze. Die festen Salze wurden mit geglühter Kieselsäure und Chlorkalium möglichst fein zerrieben in das Glasgefäss gebracht. Der Magnetismus der Kieselsäure und des Chlorkaliums und des hie und da zugesetzten Wassers musste natürlich abgerechnet werden. Es wurden untersucht: Eisenvitriol mit Kieselsäure und (Kieselsäurewasser), krist. schwefels. Mangan- und Kobalt-oxydul und wasserfreies schwefels. Kobaltoxydul und krist. schwefels. Eisenoxydul-Ammoniak, und Eisen-chlorür. Alle versetzt mit Kieselsäure. Ferner wasserfreies Eisen-chlorid mit Chlorkalium. Diese wegen der Schwierigkeit einer gleichmässigen Mischung weniger genauen Versuche sagen, dass *der Magnetismus der Salze im trocknen Zustande nahe derselbe ist, wie der Magnetismus derselben Salze im gelösten Zustande, und dass die Verbindungen der wasserfreien Salze mit Krystallwasser ihren Magnetismus nicht wesentlich ändert.* Um das eben Ausgesprochene auch bei den unlöslichen Salzen zu prüfen, wurden gefällte kohlen- und phosphor-saure Salze von Kobalt und Mangan untersucht, es zeigte sich keine Uebereinstimmung mit den früheren Ergebnissen. Der Verf. schiebt dies Verhalten auf die wech-selnde Basicität dieser Niederschläge.

Der Verf. zieht aus seinen Beobachtungen den Schluss, dass *in allen ähnlich constituirten Salzen das Atom des Metalles durch gleiche magnetisirende Kräfte einen gleichen temporären Magnetismus erhalte.* Wahrscheinlich, weil der Magnetismus oder Diamagnetismus der mit dem Metallatom verbundenen übrigen Bestandtheile der Verbindung im Verhältniss zu dem Magnetismus des Metallatoms, für die benutzten Beobachtungsmittel, verschwindend klein ist. Der Verf. knüpft endlich an diese Beobachtungen Betrachtungen, die sich aus der Annahme von drehbaren Molecularmagneten ergeben und aus denen folgende Sätze hervorgehoben werden sollen. Dem Metallatom muss in allen Salzen ein gleiches magnetisches Gesammtmoment beigelegt werden und angenommen werden, dass ihm in allen Verbindungen, in denen es eine gleiche Lagerung in der Gruppe der verbundenen Atome einnimmt eine gleiche Widerstandskraft gegen die Drehung zukommt. Jedes Salzmolecül müsste dann aus einer grossen Anzahl, in verschiedenen Lagen geordneter Salzatome bestehen, mit denen auch die Metallatome in ihnen verschieden gerichtet wären, oder das Metallatom könnte in den gleichgelagerten Salzatomen mit seiner magnetischen Axe verschieden gerichtet sein oder einfacher, das Metallatom selbst kann aus einer grossen Anzahl verschieden gerichteter Molecularmagneten bestehen. Durch die letzte Annahme würde der allen gleichartigen Verbindungen desselben Metalles gleiche Drehungswiderstand sich auf

ihr unveränderliches Metallatom beschränken. Die verschiedene Magnetisirbarkeit der Krystalle nach verschiedenen Richtungen würde sich daraus ableiten, dass die Drehbarkeit der Molecularmagnete nach verschiedenen Richtungen verschieden gross wäre oder dass die magnetische Axe in den Salzmolecülen oder Metallatome selbst überwiegend nach gewissen Richtungen hingerichtet wäre. In den verschiedenen einander nicht entsprechenden Verbindungen desselben Metalles könnte man annehmen, dass das Metall mit einem ungleichen eigenthümlichen Moment in die Verbindung einginge und auch durch ungleiche Kräfte an seiner magnetischen Drehung behindert würde. Die verschiedene magnetische Kraft ähnlich zusammengesetzter Salze verschiedener Metalle dürfte, da die Drehungswiderstände (Cohäsionskraft) wohl nahezu gleich wären, dem eigenthümlichen Magnetismus des Metallatoms zuzuschreiben seien. Wenn ferner in gleichartigen Verbindungen das Mangan viel stärker magnetisch ist als das Eisen, bei den freien Metallen aber das umgekehrte Verhalten auftritt, so könnte man diesen Unterschied auf die verschiedenen Cohäsionskräfte der Salze und der Metalle schieben. Auch sieht man dem entsprechend bei den Salzen, selbst bei Anwendung starker Magnete noch keine Annäherung der temporären magnetischen Momente an das Maximum, während dies bei den Metallen deutlich zu beobachten ist. Dass die Temperaturerhöhung das magnetische Moment der Salze vermindert, (oder nach Ampére's Vorstellung eine Abnahme der in festen Bahnen fliessenden Molecularströme bedingt) und zwar bei den verschiedenen Salzen nahezu in gleichem Maasse, kann auf einer Verminderung des Magnetismus der Atome und Vermehrung der Grösse des Drehungsmomentes der Cohäsion beruhen. Da man nun aber bei den Untersuchungen über die Cohäsion der Metalle im Allgemeinen eine Abnahme der Kräfte beobachtet, welche sich ihrer Gestaltsänderung entgegenstellen, so sollte hiernach im Gegentheil mit steigender Wärme die Cohäsion abnehmen, damit also, die Verminderung des Magnetismus doch eintritt, muss der Magnetismus durch die Erwärmung sehr schnell abnehmen.

Zur Kenntniss des Phosphors.

Von *W. Hittorf.*

(Pogg. Ann. 126, 193.)

Wohl getrockneter käuflicher rother Phosphor wurde in einer Glasröhre, aus der mit der Geissler'schen Quecksilberpumpe die

Luft ausgepumpt worden war, eingeschmolzen und in Dämpfen von 255°—530° C, die in einem etwas weiten Rohr gebildet wurden, erhitzt. Dies weitere Rohr konnte mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt werden, so dass man in ihm auch unter einem geringeren Druck als dem gewöhnlichen Luftdruck sieden lassen konnte. In den Dämpfen von Quecksilber-Chlorid (307°) oder Bromid (324°) wurde rother Phosphor nur dunkler, dagegen im Quecksilber-Jodid (358°) bildeten sich im zuerst erkalteten Theil farblose Phosphortröpfchen, *deren Menge sich nicht bei längerer Erheitzung vermehrte.* Im Dampf von Schwefel (447°) oder Schwefelphosphor (530°) vermehrte sich der farblose Phosphor bedeutend. Während die Glasröhre in den Dämpfen hing, füllte der farblose Phosphor als Gas die Röhre. In einem gegebenen Raum bildete sich daher bei gegebener Wärme eine bestimmte Menge Dampf aus dem rothen Phosphor, ohne dass der letztere flüssig wurde. Sobald diese grösstmögliche Dichte und Spannkraft eingetreten ist, bleibt der übrige Phosphor unverändert. Beim Erkalten kehrt der Dampf nicht in den Zustand des rothen Phosphors zurück, sondern verdichtet sich als farbloser Phosphor. Bestimmt man die Menge dieses farblosen Phosphors, der sich bei einer gegebenen Wärme in einem Röhrchen von bekanntem Rauminhalt bildet, so erhält man die bei dieser Wärme grösstmögliche Dampfdichte. Da der Phosphordampf 62mal so schwer als H bei gleichem Druck und gleicher Wärme ist, so berechnet sich aus der gefundenen Dichte auch die grösste Dampfspannkraft, wenn die Gesetze von Moriotte und Gay-Lussac noch gültig bleiben. Der Verf. hat in der angeführten Weise den rothen Phosphor theilweise bei 358° (Quecksilberjodiddampf), 409° (Schwefeldampf unter 388mm Druck), 447° (Schwefeldampf), 530° (Schwefelphosphordampf) in farblosen Phosphor übergeführt und diesen für sich gewogen, indem er ihn an einem zuerst allein schnell erkalteten Rohrtheil sich absetzen liess und diesen dann absprengte. Der Verf. fand: bei einstündiger Erhitzung auf 358°: Gewicht eines Liters Phosphordampf =G=0,0996 Gr. Spannkraft =S=31,5mm; bei $^3/_4$-st. Erhitzung auf 409°: G=1,085 Gr.; S=370,6mm; bei 35 Minuten langer Erhitzung auf 447°: G=4,531 Gr. u. S=1634mm=2 Atm. 114mm) bei 3-stündiger Erhitzung G=4,546 Gr. u. S=1639mm= 2 Atm. 119mm; endlich bei $^1/_2$-stündiger Erhitzung auf 530° G= 15,265 Grm. S=6139mm=8 Atm. 59mm. (Diese letzte Bestimmung ist etwas zu hoch wegen ungleichmässiger Erhitzung der Röhre.)

Schrötter giebt an bei 260° gehe der rothe Phosphor in farblosen über. Der Verf. konnte bei 4-stündiger Erhitzung auf 255° Benzoësäuredampf) in einem Röhrchen mit einem kalt gehaltenen

Ende keinen farblosen Phosphor bilden, auch verbrennt der rothe P bei dieser Wärme mit O nicht. Der Verf. glaubt, Schrötter habe bei 260° nur noch etwas farblosen P, der dem rothen P beigemengt war, verdampft. Bei 307° (Quecksilberchloriddampf) tritt eine Umwandlung des rothen P ein. Jedenfalls steht fest, dass *des rothe P unterhalb 260° nicht flüchtig ist und von da an Dämpfe von stetig wachsender Dichte und Spannung giebt.*

Die Verdampfung des rothen P erfolgt sehr langsam. Der rothe P in einer luftleeren starken Röhre, die in einer mit Magnesia ausgefüllten eisernen verschlossenen Hülle der Hitze von 5 Bunsen'schen Brennern ausgesetzt wurde, *erschien nur zusammengesintert neben etwas farblosem P,* ganz ebenso verhielt sich Arsen, es verflüchtigte sich in schönen Kristallen ohne zu schmelzen. *Farbloser P in einer luftleeren starken Röhre wenige Minuten auf 300° erhitzt geht vollständig in rothen P über.* (Auch eiserne Gefässe sind verwendbar.)

Der Verf. meint, die Ansicht Brodie's (Odling Handb. d. Ch. (deutsch) I, 292.) dass die rasche Umwandlung des farblosen P in rothen bei Gegenwart von etwas J auf einer Bildung von Jodphosphor beruhe (*der den P als rothen enthalte*) und einer Abscheidung des rothen P aus dem Jodphosphor wegen Bildung eines höheren Jodids, welches wieder mit P Jodphosphor bilde u. s. w. durch folgenden Versuch zu widerlegen. Wird in einem Heberbarometer farbloser P, während er das geschlossene Ende ganz erfüllt auf 200° erhitzt und etwas J in das offene Ende gebracht, so erstarrt der P im offenen Schenkel zu rothem P, der des anderen Schenkels bleibt flüssig, das zugesetzte J verbindet sich mit dem P und der rothe Jodphosphor (PJ_2) löst sich im geschmolzenen P. Etwas über 100° steht diese Umwandlung still oder verläuft langsam, bei 160° geht die Erstarrung unter Wärmentwicklung vor sich. Der Verf. hält den Vorgang für eine Contactwirkung. Der Dampf des mit J erhaltenen rothen P verdichtet sich zu rothem P (wie Brodie fand) da, wie der Verf. angiebt, sich mit dem P-Dampf der bei 330° flüchtige PJ_2 mengt und die Umwandlung bewirkt. PJ_2 mit Wasser behandelt scheidet rothen P als orangegelben Niederschlag ab, der beim Erhitzen die gewöhnliche Farbe annimmt. Aehnlich wie J wirkt auch Selen.

Vergleicht man die Spannkräfte des farblosen P (Schrötter, Pogg. Ann. 81,287), die bei 290° bereits 760mm erreichen, mit denjenigen des rothen, welche bei 358° erst 31mm betragen und bedenkt, dass oberhalb 300° der flüssige farblose P nicht mehr besteht: so erscheint es möglich, den P von einer Stelle niederer Wärme nach einer höherer Wärme zu treiben. Der Versuch zeigte aber, dass dies nicht möglich ist. Der heissere Theil bleibt frei

von rothem P. Daraus folgt, dass der P-Dampf bei 358° eine höhere Spannkraft und Dichte, als sich aus dem rothen erzeugen kann, bleibend zu behalten vermag, daher gewinnt man für die angeführten Wärmegrade viel höhere Spannkräfte und Dichtigkeiten, wenn man in den angeführten Versuchen statt rothen, farblosen P verwendet, z. B.: bei 358° C. als das Versuchsgläschen bei 5°: 9,56 Gr. Wasser fasste und während es mit Kohlensäure gefüllt war mit 0,1717 Gr. farblosen P gefüllt wurde, und es 7 Minuten im erhitzten Dampf blieb und der farblose P durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen und der rothe P gewogen wurde, betrug der rothe P 0,0435 Gr., daher der farblose 0,1282 Gr. und dieser füllte bei 358° C.: 9,658 cc, also 1 Lter. dieses Dampfes wog 13,279 Gr. = G u. seine Spannkraft war = 4195mm = S. Nach 1/2stündiger Erhitzung G = 7,47 u. S = 2361mm. Nach 1stündiger Erhitzung G = 6,834 Gr; S = 2160mm. Nach 2 St. G = 5,335 gr. S = 1686mm. Nach 6 1/2 St. G = 5,399 Gr. u. S = 1706mm. Bei 447° auf 5 Minuten G = 15,307; S = 5520mm. Auf 1/2 St. G = 11,872, S = 4281mm. Auf 3/4 St. G = 11,002 Gr.; S = 3968mm. Auf 2 1/4 St. G = 6,925; S = 2497. Auf 6 St. G = 6,966 Gr., S = 2512mm. Bei 530° auf 2 1/2 St. G = 19,998 Gr. u. S = 8044mm.

Der farblose P wird in den luftleeren Glasröhrchen in der Wärme Dampf mit einer Dichte und Spannung wie sie für ihn unter 220° nachgewiesen ist. Der flüssig gebliebene Theil geht in den rothen Zustand über, steigert in grösserer Menge durch Wärmeentwicklung die Dichtigkeit und Spannkräfte des Dampfes. Die Versuche zeigen, dass die zuerst angenommene Dichte und Spannkraft des Dampfes unbeständig ist und unter Absatz von rothem P sich fortwährend vermindern. Erst nach 2 Stunden tritt ein Stillstand ein, dann nimmt die Dichte und Spannkraft mit der Wärme langsam zu und ist immer bedeutend grösser wie diejenige, welche bei dem nämlichen Wärmegrade aus dem rothen P sich entwickelt.

Der Verf. hat auch eine grössere Menge farblosen P in einer Glasröhre unter verschiedenem Druck bis zu 4 Atmp. sieden lassen. Die Dampfbildung erfolgte stets schneller als die Umwandlung in rothen P.

Aus den angeführten Versuchreihen ergiebt sich, dass sich der Dampf des rothen P von 447° bis auf 358°, also fast um 90° abkühlen lässt ohne seinen Zustand zu ändern. Dies Verhalten wurde dadurch bestätigt, dass im luftleeren Röhrchen, als die leere Hälfte auf 358° erhitzt wurde und die mit rothem P gefüllte auf 447°, die erstere ohne P-Ablagerung blieb. Um die Dampfspannungsverhältnisse unmittelbar beobachten zu können, wurde rother P in das geschlossene Ende eines luftleeren Heberbarometers ge-

bracht und mit Wismuth, das sich mit dem P bei 447° nicht verbindet und seinen Dampf nur wenig verschluckt., der Schenkel abgeschlossen. Der offene Schenkel war mit H gefüllt und stand mit einem Manometer in Verbindung, so dass man durch eine H-Entwicklung und Quecksilberdruck auf das Wismuth Druck ausüben konnfe. Als der Heber auf 447° erhitzt wurde, musste dem P-Dampf ein Druck von $1^1/_4$ Atm. entgegengesetzt werden, also weniger als 2 Atm. 116mm, wie die angeführten Versuche ergeben hatten, der Unterschied wird durch die Aufnahme von P durch das Bi bedingt. Es liess sich dann zeigen, dass trotz des Stillstandes der Vergasung der Dampf nicht die Dichte erreicht hatte, welche er bei der gegebenen Wärme anzunehmen fähig ist; denn der Druck des Wasserstoffgases konnte bis auf $3^1/_2$ Atmp. gesteigert werden, ehe der kurze Schenkel sich vollständig mit Wismuth füllte. Wurde der Druck wieder vermindert, so erfolgte erst bei $1^1/_2$ Atmp. eine wahrnehmbare, sehr langsame Dampfbildung des rothen P.

Wird eine luftleere Röhre mit rothem P theils auf 530°, theils auf 447° erhitzt, so setzten sich im kälteren Theil nur mikrosk. Nadeln ab. Dagegen löst Blei in der Glühhitze P und lässt ihn beim Erkalten herauskristallisiren, wenn man farblosen P und Blei in einer starken luftleeren Röhre in einer mit Magnesia ausgefüllten, an beiden Enden verschraubten Schmiedeisenröhre 8—10 Stunden erhitzt. Der P erscheint hier in metallglänzenden, schwarzen, in durchstrahlendem Licht rothen, an der Luft unveränderlichen gestreiften, prismatischen Blättchen von mehreren Linien Länge und wie Tulpenblätter gebogen. Das Blei wird durch die Aufnahme des P viel schwerflüssiger und dann geeigneter für die Kristallbildung auf seiner Oberfläche. Die P-Kristalle aus dem Innern des Bleis enthalten meist, wie sich bei Oxydation mit Salpetersäure zeigt eine Spur Blei. Sie scheinen Rhomboëder zu bilden, also wohl isomorph mit den As,Sb,Bi Kristallen zu sein. Sein spc. Gewicht beträgt bei 15,5°: 2,34. Das Atomvolumen $\frac{31}{2,34}=13,25$ das für As mit dem spec. G. nach Herapath 5,672: $\frac{75}{5,67}=13,25$. Das amorphe As (Berzelius Pogg. Ann. 61,7) hat nach des Verf. Best. das spc. G. 4,69—4,72. Der amorphe P geht längere Zeit erhitzt in den krist. Zustand über und hat dann die Dichte 2,33.

Der krist. P ist noch schwerflüchtiger als der amorphe. Bei 324° bildet sich kein farbloser P aus ihm, bei 358° tritt dies ein.

Bei 447° wiegt das Liter des Dampfes=G=2,573 Gr. und

ist die Spannkraft =S=928mm. Bei 530° und $1^1/_2$ St. Erhitzung G=10,198—10,338 u. S=4101—4158mm. Dem Verf. erscheint es beachtenswerth, dass der Dampf, welcher aus dem farblosen P hervorgeht, jene unveränderliche Dichte und Spannkraft in Berührung mit dem amorph. metall. Zustande des P, die doch eine viel geringere erzeugt, behauptet (vergl. Clausius. Pogg. Ann.100,361.) Der Verf. theilt ferner mit, dass Geissler in Bonn in luftleeren Glasröhren weissen P-Dampf durch den elekt. Funken in rothen umgewandelt hat. Der Verf. zeigt, dass das Sonnenlicht den Dampf nicht umwandelt und das elektrische Licht auch nicht, da die Umwandlung nach ihm auch hinter einem Schirm, den er vor dem Funken anbringt, erfolgt. Dagegen bewirkt die Weissglühhitze die Umwandlung in geringer Menge, wie sich zeigt, wenn man P-Dampf durch einen H-Strom in ein weiss-glühendes Porzellanrohr treibt. Ebenso verhält sich der P-Dampf, wenn man Kohlenspitzen in ihm durch den elekt. Strom zum Glühen bringt. Wenn Phosphordampf bis zum Rothglühen erhitzt worden ist und erkaltet, so befolgt ein Theil desselben die Erkaltungsgesetze, welche dem metallischen Phosphor durch die grösstmögliche Spannkraft und Dichte vorgeschrieben wären, wenn er allein vorhanden wäre. Je stärker die Glühhitze des P-Dampfes war, desto grösser ist die Menge, welche beim Erkalten sich in dieser Weise verhält. Ist die Glühhitze vom Dampf nicht erreicht worden, so verdichtet er sich vollständig als nicht metallischer P.

Ueber den Sulfocyanessigsäureäther, Thioglycolsäureäther und den Thiodiglycolsäureäther.

Von *W. Heintz.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 136,228.)

Aequivalente Mengen von Sulfocyankalium und Monochloressigäther wurden mit absolutem Alkohol 12 Stunden gekocht, darauf der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Aether ausgezogen und nach dem Entwässern dieser Lösung der Aether im Wasserbade entfernt. Der Rückstand liess sich bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt destilliren, im Vacuum siedete er bei etwa 180°, aber auch hier blieb ein bedeutender Rückstand, der selbst bei 200° nicht überdestillirte. Die Analyse des zwischen 180 und 200° übergegangenen Aethers ergab die Formel $C_5H_7NSO_2$. Der *Sulfocyanessigsäureäther* ist eine gelbliche, ziemlich dünnflüssige Flüssigkeit von schwachem, an Blausäure erinnernden Geruch und

1,174 spec. Gew. Er siedet bei ungefähr 220°, aber nicht ohne Zersetzung; brennt mit schwach leuchtender Flamme und zieht auf die Haut gebracht, Blasen. Conc. Schwefelsäure zersetzt ihn unter starkem Aufbrausen, Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von schwefelsaurem Ammoniak. Salzsäure von 1,125 spec. Gewicht löst ihn nach einigem Kochen unter Verbreitung eines unangenehmen, der Asa foetida ähnlichen Geruchs. Beim Verdunsten der gelben Flüssigkeit im Wasserbade blieb ein Syrup, der beim Erkalten erstarrte und, in wenig warmen Wassers gelöst, beim Erkalten Krystalle absetzte, die durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden konnten. Die Analyse ergab, dass diese Verbindung *Sulfocyanessigsäure* $\text{Є}_3\text{H}_3\text{NSΘ}_2$ war. Sie krystallisirt aus Wasser in farblosen dünnen, aber ziemlich grossen rechtwinkligen Blättern oder in zolllangen prismatischen oder nadelförmigen krystallen, schmilzt bei 128° und sublimirt schon bei dieser Temperatur langsam in sehr kleinen undeutlichen Krystallen; in heissem Wasser ist sie in jedem Verhältniss, in kaltem weniger, in Alkohol und Aether ziemlich leicht löslich. Aus der letzteren Lösung krystallisirt sie in mikroskopischen, in der Richtung der Diagonale gestreiften, rhombischen Täfelchen. Das *Barytsalz* ist in Wasser sehr leicht löslich und wird durch Alkohol flockig gefällt. Die wässrige Lösung desselben giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen flockigen Niederschlag, mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen schwarzen oder dunkelgrauen, mit Quecksilberchlorid und Zinnchlorür einen weissen, mit Kupferchlorid einen rosenrothen, mit Chlornickel einen schmutzig grauen, mit Chlorkobalt und Eisenchlorid keinen Niederschlag. Beim Kochen zersetzen sich die Niederschläge.

Die Flüssigkeit, aus welcher die Sulfocyanessigsäure herauskristallisirt war, enthielt noch eine andere Substanz, die beim Verdunsten als Syrup zurückblieb. Alle Versuche aber diesen Körper in eine Verbindung überzuführen, welche ihn vollständig zu reinigen gestattete, misslangen.

Als zur Zersetzung des Sulfocyanessigäthers anstatt Salzsäure wenig verdünnte Schwefelsäure oder Phosphorsäure angewandt wurde, ging bei der Destillation dieser Gemische eine farblose, in Wasser untersinkende Flüssigkeit über und im Rückstande befand sich keine Sulfocyanessigsäure, denn nach Entfernung der Schwefelsäure und Phosphorsäure mit Barythydrat und genauem Ausfällen des gelösten Baryts mit Schwefelsäure trocknete die Lösung zu einem Syrup ein, aus dem sich keine Krystalle ausschieden. Dieser Syrup bestand im Wesentlichen aus Cariu's Monosulfoglycolsäure.

Das bei der Destillation mit Phosphorsäure erhaltene Oel

liess sich durch mehrmalige fractionirte Destillation in Sulfocyanessigäther und eine bei 156—158° siedende farblose Flüssigkeit zerlegen, welche mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniss mischbar und auch in Wasser, indem sie untersank, nicht ganz unlöslich war. Die Analyse ergab die Formel des *Thioglycolsäureäthers* $C_2H_3(C_2H_5)SO_2$. Beim Erhitzen mit Natron-, Kali- oder Barythydrat-lösung oder wässrigem Ammoniak löste sich der Aether mit röthlicher Farbe. Die mit Kohlensäure neutralisirte Lösung in Barythydrat gab beim Verdunsten ein sehr leicht lösliches, nicht krystallisirendes, durch Alkohol fällbares Salz von der Zusammensetzung des *thioglycolsauren Baryts* $Ba(C_2H_3SO_2)_2$.

Die Eigenschaften des Thioglycolsäureäthers weichen bedeutend von denen des *monosulfoglycolsauren Aethyls* von Carius (Ann. d. Ch. u. Ph. 124,52) ab. Auf des Verf. Veranlassung versuchte Dr. Lossen deshalb diesen Aether direct durch Kochen von Monochloressigäther mit alkoholischem Natriumsulfhydrat darzustellen, erhielt aber statt dessen einen bei 260° siedenden Aether $C_8H_{14}SO_4$, der mit kochendem Barytwasser thiodiglycolsauren Baryt $BaC_4H_4SO_4$, ein in Wasser ziemlich schwer lösliches in kleinen, feinen Nadeln krystallisirendes Salz, lieferte. Anstatt des Thioglycolsäureäthers hatte sich demnach Aethyl-Thiodiglycolsäure gebildet[1]. Die in diesem Aether enthaltene Säure ist identisch mit Schulze's Monosulfacetsäure (diese Zeitschr. N. f. I, 76.)

Bei der Einwirkung basischer Substanzen auf den Sulfocyanessigäther findet eine ganz andere Zersetzung statt. Die Producte, welche dabei entstehen, sind desshalb schwierig zu untersuchen, weil sie wenig geneigt sind, kristallisirbare Verbindungen zu bilden und ganz besonders, weil eine dunkel gefärbte amorphe Substanz, die in Alkalien löslich ist, durch Säure aber gefällt wird, ein Hauptproduct zu sein scheint.

Bei der Destillation des Sulfocyanessigsäureäthers, im Vacuum blieb, wie vorhin erwähnt, ein bedeutender Rückstand in der Retorte. Dieser wurde mit verdünnter Natronlauge geschüttelt, welche eine braune Lösung lieferte und einen beim Erhitzen flüssigen, in der Kälte fest werdenden Körper ungelöst liess. Diese Substanz, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, besass die Zusammensetzung $C_5H_7NSO_2$ und war demnach mit dem Sulfocyanessigsäureäther isomerisch. Der Verf. nennt sie *Pseudosulfocyanessigsäureäther*. Er ist in Wasser, selbst in kochendem kaum, in Alkohol und Aether namentlich in der Wärme leicht löslich und kristallisirt daraus in langen, farblosen, nadelförmigen Krystallen. Er

[1]) Vergl. hierüber auch Wislicenus diese Zeitschr. N. f. I, 624. F.

schmilzt bei 80°,5 und kann bei 170° langsam, aber fast ohne Zersetzung sublimirt werden. Von Salzsäure, Ammoniak und wässrigem Kali wird er selbst in der Siedhitze nicht verändert. Heisses alkoholisches Kali giebt in der heissen Lösung des Aethers, einen weissen Niederschlag, der aus einem in Wasser leicht löslichen, undeutlich krystallisirenden Kalisalze besteht. Um daraus die freie Säure darzustellen, wurde die Lösung desselben mit neutralem essigsaurem Blei gefällt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Verdunsten schieden sich zuerst feine, mikroskopische concentrisch gruppirte Nadeln von *Pseudosulfocyanessigsäure* ab, die in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht und auch in Alkohol und Aether löslich waren und bei hoher Temperatur unter Zersetzung schmolzen. Beim weitern Verdunsten der Mutterlauge und nachherigem Erkalten schieden sich neben den zarten Krystallen der Pseudosulfocyanessigsäure etwas schwerere Krystalle, kleine unregelmässige mikroskopische Blättchen ab, die durch Schlämmen leicht von jenen getrennt werden konnten. Sie waren auch in Aether weit leichter löslich, als die Pseudosulfocyanessigsäure. Die sehr geringe Menge machte eine weitere Untersuchung dieser Verbindung unmöglich.

In der vom Pseudosulfocyanessigsäureäther getrennten alkoholischen Flüssigkeit war Oxalsäure enthalten.

Bestimmung von Schwefel, Chlor, Phosphor u. s. w. in organischen Substanzen.

Von *L. Carius.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 136,129.)

Die früher (Ann. d. Ch. u. Ph. 116,1) vom Verf. beschriebene Methode der Schwefelbestimmung durch Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren mit Salpetersäure ist bekanntlich nicht in allen Fällen anwendbar. Man erhält den Schwefel aber stets vollständig als Schwefelsäure, wenn man nach dem Erhitzen den Röhreninhalt mit kohlensaurem Natron neutralisirt, abdampft und im Platingefäss schmilzt. Die letztere Operation kann indess vermieden werden, wenn man als Oxydationsmittel statt der Salpetersäure ein Gemisch von saurem chromsaurem Kali (in solchem Verhältniss, dass es bei der Oxydation der organischen Substanz salpetersaures Kali und salpetersaures Chromoxyd bildend in kleinem Ueberschuss vorhanden ist) und Salpetersäure von 1,4 spec. Gewicht (etwa 3—4 Gewichtstheile auf 1 Th. saures chroms. Kali) anwendet und damit

auf 200° erhitzt. Die Herrichtung, Erhitzung und das Oeffnen des zugeschmolzenen Rohres geschieht genau so, wie früher angegeben. Die erhaltene braungrüne Flüssigkeit wird mit dem 8—10 fachen Volum Wasser versetzt und etwa eine Stunde mit etwas Alkohol erwärmt um, die Chromsäure zu reduciren. Der gefällte schwefelsaure Baryt ist dann frei von Chrom. — Zur Bestimmung des Phosphors ist diese Methode nicht anwendbar. Bei den meisten Körpern lässt sich dieser indess durch Oxydation mit Salpetersäure allein sicher als Phosphorsäure bestimmen, bei einigen, wie z. B. beim Triäthylphosphinoxyd und Tetraäthylphosphoniumjodür gelingt dies aber nicht. In diesen Fällen empfiehlt der Verf. die Substanz mit jodsauren Silber (mindestens $^1/_5$ mehr, als zur Oxydation erforderlich) und reinem Schwefesäurehydrat (etwa das doppelte Volumen vom jodsaurem Silber) auf 180° zu erhitzen, den Röhreninhalt in kaltes Wasser zu bringen und nach dem Filtriren mit etwas schwefliger Säure zur Reduction des aufgelösten jodsauren Silbers zu erhitzen. Aus der vom gefärbten Jodsilber abfiltrirten Flüssigkeit wird nach dem Concentriren durch Verdampfen die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammon-Magnesia gefällt. Diese Bestimmung lässt sich mit der von Є,H u. Θ nach der Methode von Ladenburg (diese Zeitschr. N. f. I, 497.) vereinigen.

Die Bestimmung von Cl,Br u. J durch Erhitzen mit Salpetersäure bei gleichzeitiger Anwesenheit von salpetersaurem Silber ist bei allen wasserstoffreicheren Körpern, absolut sicher. Bei den sog. aromatischen Körpern ist die Anwendung von saurem chromsaurem Kali und Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. vorzuziehen. Das dem Chlorsilber fast stets beigemengte chromsaure Silber wird durch Behandlung des stark mit Wasser verdünnten Röhreninhaltes mit Alkohol. in derselben Weise, wie bei der Bestimmung des Schwefels, entfernt. Bei jodhaltigen Körpern ist die Bildung von Jodsäure nicht zu verhindern. Man muss desshalb der verdünnten sauren Lösung etwas schweflige Säure zusetzen, wodurch sowohl die überschüssige Chromsäure wie die etwa gebildete Jodsäure reducirt und alles Jod als Jodsilber abgeschieden wird. Ein Zusatz von Alkohol ist überflüssig.

Zur Kenntniss der Allylenverbindungen.

Von *A. Oppenheim.*

(Compt. rend. 61.)

Allylenjodid $Є_3H_4J_2$ stellt der Verf. in grösserer Menge dar,

indem er Allylen mit einer Lösung von Jod in Jodkalium in zugeschmolzenen Kolben, zwei Monate lang dem Sonnenlicht aussetzte. Die mit verd. Kali gewaschene, flüssige Verbindung siedet bei 198° Spec. Gew. bei 0°=2,62. Am Licht färbt sie sich braun. *Essigsaures* und *oxalsaures Silber* scheint selbst in höherer Temperatur gar nicht darauf einzuwirken. — Eine alkoholische Lösung von *essigsaurem Kalium* zerlegt die Verbindung, indem Allylen abgeschieden wird und sich Essigäther bildet. Damit sich letzteres bilden kann, müsste $\Theta_3H_2I_2$ oder Θ_3HI entstehen. Der Verf. hat indessen das Vorhandensein dieser Körper nicht nachweisen können[1]). Das *Allylenbromid* $\Theta_3H_4Br_2$ verhält sich gegen Silbersalze wie die Jodverbindung. — Das *Allylentetrabromid* $\Theta_3H_4Br_4$ wirkt auf eine alkoholische Lösung von *essigsaurem Kalium* sehr glatt ein, nach der Gleichung: $\Theta_3H_4Br_4 + \Theta_2H_3K\Theta_2 + \Theta_2H_6\Theta = \Theta_3H_3Br_3 + KBr + \Theta_2H_3(\Theta_2H_5)\Theta_2 + H_2\Theta$. Das Allylentetrabromid verhält sich in diesem Falle wie ein Bromwasserstoff-Tribrompropylen $\Theta_3H_3Br_3.HBr$. d. h., das Brom ist in das Radikal getreten und dieses erklärt, warum die Bromüre und Jodüre des Allylens ihr Br oder J nicht gegen $H\Theta$ austauschen.

Das in obiger Reaktion gebildete *Tribrompropylen* $\Theta_3H_3Br_3$ ist eine farblose, sehr beständige, zwischen 183—185° siedende Flüssigkeit. Es unterscheidet sich dadurch sehr leicht von der von Liebermann (D. Zeitsch. 1,590) beschriebenen, isomeren Verbindung. — Setzt man das Tribrompropylen mit überschüssigem Brom dem Sonnenlicht aus, so geht es langsam in eine feste Verbindung über, die in Alkohol wenig, sehr leicht aber in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich ist. Es ist dieses *Tribrompropylenbromid* $\Theta_3H_3Br_3.Br_2$, welches aus seiner ätherischen Lösung in schönen, oft 3 Millim. langen Prismen krystallisirt. Die Krystalle sehen zuweilen wie Oktaëder aus, sind farblos, durchsichtig und glänzen sehr stark.

Jodwasserstoff-Allylen $\Theta_3H_4.2HJ$ bildet sich unter Wärmeentwickelung, wenn man conc. Jodwasserstoffsäure in mit Allylen gefüllte Ballons giesst. Es ist ein schweres, eigenthümlich riechendes Oel, das sich bei der Destillation unter Entwicklung von Jod zersetzt. Spec. Gew. bei 0°=2,15. Bei der Einwirkung des essigsauren Kaliums bildet sich ein harziger, nicht weiter untersuchter Stoff. Alkoholisches Kali wandelt das Bijodhydrat in *Monojodhydrat* $\Theta_3H_4.HJ$ um. Letzteres siedet zwischen 93—103°, besitzt aber einen andern Geruch wie das isomere Jodallyl und liefert

---

[1]) Die Zersetzung verläuft daher wohl nach der Gleichung:

$$3(\Theta_3H_4J_2 + 2\Theta_2H_3K\Theta_2 + 2\Theta_2H_6\Theta) = 3\Theta_3H_4 + 6\Theta_2H_3(\Theta_2H_5)\Theta_2 + 5KJ + KJ\Theta_3 + 3H_2\Theta.$$

B.

nicht, wie Letzteres, mit Brom das krystallisirende Tribromallyl. — Semenoff (s. oben) giebt den Siedepunkt dieses Körpers zu 82° an, aber die zwischen 83—87° siedenden Antheile des Jodwasserstoff-Allylen $ЄₓH₄.HJ$ gaben dem Verf. bei der Analyse 26,4%C statt 21,3. — Ueber die Einwirkung des Chlors auf Trichlorallyl wird der Verf. später berichten.

Ueber die Borsäure-Aether.

Von *H. Schiff* und *E. Bechi.*

(Compt. rend. 61,697.)

Den Beobachtungen Ebelmen's entgegen, geht die Einwirkung der Alkohole $ЄnH_{2n+2}Θ$ auf Borsäure-Anhydrid nach der Gleichung vor sich:

$$B_2Θ_3 + 3ЄnH_{2n+2}Θ = B(ЄnH_{2n+1})_3Θ_3 + BH_3Θ_3.$$

Die *dreibasischen Borsäure-Aether*, deren Darstellung nach dem Verfahren von Rose und Ebelmen nur schwer gelingt, bilden sich leicht beim Erhitzen von Borsäure-Anhydrid mit überschüssigem Alkohol auf 120°. Man fraktionnirt zunächst das Produkt der Einwirkung und behandelt dann die Destillate mit conc. Schwefelsäure. Es bilden sich hierbei 2 Schichten, von denen die obere den Aether enthält, gemengt mit etwas Alkohol und einer Spur Schwefelsäure. — Erhitzt man die Dreibasischen Borsäure-Aether mit Borsäure-Anhydrid, so bilden sich einbasische Aether:

$$B(ЄnH_{2n+1})Θ_3 + B_2Θ_3 = 3B(ЄnH_{2n+1})Θ_2.$$

Die Umwandlung ist eine vollständige; erhitzt man daher die Alkohole mit überschüssigem Borsäure-Anhydrid, so erhält man Gemenge von ein- und drei-basischen Aethern. Durch Destillation wird daraus der dreibasische Aether und unzersetzter Alkohol entfernt und sobald der Siedepunkt 20—30° über den Siedepunkt des dreibasischen Aethers gestiegen ist, besteht der Rückstand aus einbasischem Aether, gemengt mit Borsäure-Anhydrid. Wasserfreier Aether entzieht diesem Gemenge nur den einbasischen Aether. Ein Behandeln der Masse mit Alkohol ist unstatthaft, denn alle Alkole wirken mit grosser Heftigkeit auf die einbasischen Borsäure-Aether ein und bilden dreibasische Aether. Wendet man hierbei verschiedene Alkohole an, so können gemischte Borsäure-Aether dargestellt werden, wie z. B. borsaures Methyl-Aethyl oder Aethyl-Amyl,

Die *einbasischen Borsäure-Aether* sind schwere, nicht unzersetzt siedende Flüssigkeiten. Erhitzt man sie, so spalten sie sich in dreibasische und dreifach borsaure Aether:

$$4B(ЄnH_{2n+1})Θ_2 = B(ЄnH_{2n+1})Θ_3 + B_3(ЄnH_{2n+1})Θ_5.$$

Diese Zerlegung ist erst bei 250—290° vollständig. Ebelmen, der nur auf 200° erhitzte, hatte daher Gemenge unter Händen. Die *dreifach borsauren Aether* sind glasige Verbindungen, die sich in sehr hoher Temperatur, unter Abscheidung von Borsäure zersetzen. Sie bilden mit den Alkoholen dreibasische und gemischte Aether. — Die nicht gesättigten Borsäure-Aether verbinden sich mit Jodäthyl und Aethyläther. Im ersteren Falle hätten Hydrine entstehen müssen, die wie es scheint, bei der Einwirkung von Chlor- oder Fluorbor auf die dreibasischen Borsäure-Aether sich bilden. Das Obige bezieht sich nur auf Methyl-, Aethyl- und Amylverbindungen. Ueber die Verbindungen der Borsäure mit Alkoholen der anderen Reihen, werden die Verf. später berichten.

Ueber die Blaufärbung der Wasserstoffflamme durch Schwefel.

Von *W. F. Barrett.*

(Phil. Mag. [4.] 30,321).

Als der Verf. verschiedene Stoffe in der Wasserstoffflamme erhitzte, beobachtete er zuweilen eine Blaufärbung der Letzteren. Er überzeugte sich durch mehrere Versuche davon, dass diese Erscheinung durch die Gegenwart des Schwefels bedingt wird, dass dadurch die Wasserstoffflamme zum empfindlichsten Reagenz auf Schwefel wird. Die Flamme des Leuchtgases, Alkohols und Schwefelkohlenstoffs zeigten diese Reaktion nicht. — Alle Sulfide, Schwefelsäure und einige Sulfate (z. B. Alaun, aber nicht Glaubersalz) bläuen die Wasserstoffflamme. Nach einigen Schätzungen des Verf. kann noch $\frac{1}{100,000}$ Gran Schwefel entdeckt werden. Es genügt den Wasserstoff durch Verbindungsröhren von vulkanisirtem Kautschuk zu leiten, damit er mit blauer Flamme brennt. Nachdem der Verf. ein Stück eines solchen Kautschucks in der Hand gehalten hatte, tauchte er die Finger in wenig Wasser. Wurde dann eine Wasserstoffflamme senkrecht auf die Oberfläche des Wassers gehalten, so färbte sich die Flamme blau. Bestaubte Gegenstände bläuen sämmtlich die Wasserstoffflamme, es rührt dieses aber nicht vom Glaubersalz (s. oben) her, welches nach neueren Beobachtuntungen überall verbreitete vorkommen soll, sondern wahrscheinlich von *schwefelsaurem Ammoniak*. Jedenfalls ist der Schwefel ein sehr allgemeiner Bestandtheil der Atmosphäre.

Berührt man Zinn- oder Zinnlegirungen mit der Wasserstoff-

flamme, so erscheint, als ein Durchschnitt der Flamme, ein hellrother Fleck, umgeben von einem grünen Lichtringe. Alle Körper, deren Oberfläche mit Zinn gerieben worden war, gaben auf kurze Augenblicke dieselbe Färbung, ebenso Blei, wahrscheinlich aber nur in Folge einer Beimengung. Zink erwies sich als wirkungslos, auch trat überhaupt dieser rothe Fleck nur in der Wasserstoffflamme auf, nicht aber in der Alkohol, Gas- oder Knallgasflamme.

Werden Marmor, Kalk, Granit, gebrannter Gyps, Sandpapier und viele Sorten Schreibpapier kurze Zeit in die Wasserstoffflamme gehalten, so fluoresciren diese Körper sehr stark.

Bringt man Kohlensäure in die Wasserstoffflamme, so geht die Farbe der Letzteren augenblicklich von braungelb in ein helles Violett über. Dasselbe tritt ein, wenn man die Verbrennungsprodukte einer Alkohol- oder Gas-flamme durch eine Wasserstoffflamme streichen lässt. Eine sehr geringe Menge Kohlensäure genügt zu dieser Erscheinung. Sie tritt schon ein, sobald man nur in der Nähe einer Wasserstoffflamme athmet. Vermuthlich beruht die Färbung auf der Bildung von Kohlenoxyd.

Ueber die Einwirkung von Chlor- und Jodsäure auf einige organische Verbindungen.

Von Dr. *H. Peltzer.*

(Ann. d. Ch. u. Ph. 136, 194.)

Wenn man Benzol (mehr als 1 Aeq.) mit chlorsaurem Kali (1 Aeq.) und Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. (2 Aeq.) mischt, so tritt beim Umschütteln heftige Reaction ein und unter Gasentwicklung und starker Temperaturerhöhung bildet sich ein bräunliches, nicht unzersetzt flüchtiges Oel, welches bei der Destillation eine gelbe, nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix} C_6H_5Cl \\ C_6H_5NO_2 \end{matrix}\right\}$ liefert. Dieses Oel wird durch Alkalien, kohlensaure Alkalien und Barythydrat leicht zersetzt, aber es gelang nicht ein reines Zersetzungsproduct zu erhalten. Bei längerem Erhitzen von Benzol (1 Gewichtsth.) mit Jodsäurehydrat (2 Th.) oder mit jodsaurem Kali[1] (2,5 Th.) und der nöthigen Menge

[1]) Dieses Salz lässt sich am besten darstellen durch Erwärmen von nahezu gleichen Theilen chlorsaurem Kali und Jod mit viel Wasser und einigen Tropfen verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade. Darauf wird abgedampft, wieder mit Wasser erhitzt und die Lösung concentrirt. Beim Erkalten scheidet sich die grösste Menge des Salzes krystallinisch ab.

verdünnter Schwefelsäure entsteht Jodphenyl C_6H_5J. Es ist ein gelblich weisses aber bald sich röthlich färbendes Oel, leicht in Aether und Alkohol, etwas in Wasser löslich. Beim Versuche, den Siedepunkt zu bestimmen, destillirte es unter theilweiser Zersetzung und Zurücklassung von kohliger Materie. Schützenberger fand den Siedepunct des aus benzoësaurem Natron mit Chlorjod dargestellten Jodphenyls bei 185°. Es wird von Kalihydrat auf dem Wasserbade nicht angegriffen, Natriumamalgam regenerirt daraus Benzol, Essigsäurehydrat (worin es sich löst) und essigsaures Natron wirken nur schwierig ein, Cyansilber bildet langsam Cyanphenyl. Neben dem Jodphenyl entstand eine kleine Menge eines in mikroskopischen, garben- und büschelförmig vereinigten breiten Nadeln krystallisirenden Körpers, vielleicht $C_6H_4J_2$. — Naphtalin liefert mit Jodsäure ziemlich leicht, bei mässigem Erhitzen Jodnaphtyl $C_{10}H_7J$, eine schwere, braune Flüssigkeit, die nach längerem Stehen über Schwefelsäure und Kali zu einer syrupartigen Masse wird, wenn sie nicht ganz rein ist. Ihre völlige Reinigung gelang nicht. Durch Behandlung mit alkoholischem Kali, Zusatz von Wasser und Salzsäure wurden Krystallblättchen, vielleicht Griess' Naphtylalkohol, erhalten. — Benzoësäure liefert beim Erhitzen mit jodsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure Jodbenzoësäure, deren Eigenschaften mit den von Cunze und Hübner (diese Zeitschr. N. f. I 495) angegebenen übereinstimmten.

Ein neues Sulphid des Kohlenstoffes.

Von *O. Loew.*

(Wittstein's Vierteljahrsschrift 14,483.)

Schüttelt man halbflüssiges Natriumamalgam so lange mit Schwefelkohlenstoff bis nach erneuertem Zusatz des letzteren keine Temperaturerhöhung mehr stattfindet und giesst darauf in Wasser, so entsteht unter Zischen eine blutrothe Lösung, die nach dem Filtriren viel Quecksilber gelöst enthält. Dieses wird durch Schwefelwasserstoff entfernt und die Lösung in verd. Salzsäure gegossen. Unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung scheidet sich eine flockige, rothe Verbindung ab, welche sich bald zu einem zähen Harze zusammenzieht und nach dem Waschen mit heissem Wasser eine spröde Masse bildet, die sich leicht zu einem violettbraunen, glänzenden Pulver zerreiben lässt und durch Auflösen in Schwefelkohlenstoff, Filtriren und Verdunsten gereinigt werden kann. Dieser Körper ist in Alkohol und Aether wenig, leicht in Schwefelkohlen-

46 *

stoff mit rother Farbe löslich. In freien, kohlensauren und schwefligsauren Alkalien löst er sich unter Zersetzung in Schwefelalkalien, wie es scheint, unverändert. Conc. Schwefelsäure löst ihn mit rother Farbe und Wasser fällt ihn wieder daraus, Salpetersäure von 1,5 spec. Gewicht greift ihn allein an; auf Wasserzusatz scheiden sich gelbrothe Flocken ab, während in der Lösung eine Säure bleibt, die mit Natron ein rothes Salz giebt. Längere Zeit in Berührung mit einer Chlormischung, entsteht ein dem Trichlormethylsulphochlorid ähnlich riechender Körper. Bei etwa 100^0 schmilzt er zu einem zähen Harze und bei 150^0 findet Zersetzung statt. Die Analyse ergab eine der Formel HC_2S_3 entsprechende Zusammensetzung. Die Bildung dieses Körpers, den der Verf. *Wasserstoff-Kohlensesquisulphid* nennt, lässt sich durch folgende Gleichungen erklären:

1) $2C_2S_4 + Na_3Hg = 2(NaC_2S_3) + NaS, HgS$

2) $2(NaC_2S_3) + NaS, HgS + HS = 2(NaC_2S_3) + NaS, HS + HgS$

3) $2(NaC_2S_3) + NaS, HS + 3HCl = 2(HC_2S_3) + 3NaCl + 2HS$

Bei mehrstündigem Kochen mit Barytwasser schied sich ein gelbliches Pulver, bestehend aus oxalsaurem Baryt und einem C- und S-haltigen Körper, ab. Die davon abfiltrirte schwarzviolette Lösung lieferte nach dem Behandeln mit Kohlensäure und Verdunsten ein schwarzes, in Wasser und Weingeist vollkommen lösliches Barytsalz BaC_2S_3, aus dem Salzsäure rothes flockiges HC_2S_3 frei machte. Nur ein kleiner Theil des Wasserstoff-Kohlensesquisulphid's wird indess in dieses Barytsalz verwandelt, der grösste Theil erleidet eine eingreifendere Zersetzung, wie der Verf. glaubt nach der Gleichung:

$$2(HC_2S_3) + 6BaO = BaOC_2O_3 + 4BaS + BaC_2S_2 + 2HO.$$

Die Verbindung BaC_2S_2 hat der Verf. indess nicht isoliren können, sie wird durch Kohlensäure zersetzt.

Der Verf. glaubt, dass der Atomcomplex C_2S_3 sich wie ein Radical verhalte, ähnlich dem Cyan und Methyl. Bei einem Versuche dieses Radical durch Behandlung einer Lösung der Baryumverbindung BaC_2S_3 mit Chlor zu isoliren, erhielt er einen braunen flockigen Körper, der sich in Natron löste und nach längerem Ko chen Oxalsäure erzeugte.

Ueber die Verbindungen des Acetylens und Allylens mit Jodwasserstoff.

Von *A. Semenoff.*

(Compt. rend. 61,646.)

Reines *Allylen* verbindet sich fast augenblicklich mit sehr con-

centrirter Jodwasserstoffsäure. Bei Anwendung grosser Mengen tritt eine erhebliche Temperaturerhöhung ein. Die kleinste Verunreinigung hindert die Vereinigung. In allen Fällen entsteht *zweifach Jodwasserstoff-Allylen* $C_3H_4.2HJ$: Es ist dieses eine schwere Flüssigkeit, von schwach aromatischem und bituminösen Geruch, wenig löslich in Alkohol und sehr leicht löslich in Aether. Sie färbt sich beim Stehen an der Luft und im Licht und siedet unter erheblicher Zersetzung zwischen 147—148°. Mit den Wasserdämpfen oder in einem Gasstrome kann die Verbindung aber leicht verflüchtigt werden. Spec. Gew. bei 0°=2,4458.

Einfach-jodwasserstoff-Allylen $C_3H_4.HJ$ konnte durch direktes Zusammenbringen von Allylen und HJ nicht dargestellt werden. Es bildete sich dann immer nur die zweifach jodwasserstoffsaure Verbindung. Wurde aber Letztere mit der äquivalenten Menge Kali in alkoholischer Lösung in der Kälte digerirt, die Flüssigkeit hierauf im Wasserbade abdestillirt und das Destillat mit Wasser versetzt, so schied sich die einfach-jodwasserstoffsaure Verbindung ab. Diese ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von starkem aber angenehmen Geruch, der zugleich an den des gebromten Propylens und den des Allylens erinnert. Die Verbindung färbt sich nicht am Lichte und siedet bei 82° (bei 761,8 Millim. Druck). Spec. Gew. bei 0°=1,8346 und bei 16,4°=1,8028.

Zweifach-jodwasserstoff-Acetylen $C_2H_2.2HJ$ bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur viel langsamer als die entsprechende Allylenverbindung. Nach 10tägiger Einwirkung war nur ein Gemenge von $C_2H_2.2HJ$ und $C_2H_2.HJ$ entstanden. Selbst nach 2 Monaten enthielt das Produkt noch von der einfach-jodwasserstoffsauren Verbindung beigemengt und die letzten Spuren von Letzterer konnten durch ein weiteres Erhitzen des Produktes mit conc. Jodwasserstoffsäure auf 100° nicht ganz entfernt werden.

Einfach-jodwasserstoff-Acetylen. $C_2H_2.HJ$ wie die analoge Allylenverbindung dargestellt, bildet eine bewegliche, farblose Flüssigkeit von angenehmen Geruch, der zugleich an gebromtes Acetylen und an Acetylen erinnert. Die Verbindung siedet bei 62°.

Ueber einen neuen siliciumhaltigen Alkohol.

Von *C. Friedel* und *J. M. Crafts.*

(Compt. rend. 61,792.)

Leitet man Chlor in abgekühltes *Siliciumäthyl*, so wird die anfangs gelbe Flüssigkeit rasch weiss und es entwickelt sich viel Salzsäure. Es bildet sich hierbei nicht, wie bei den organischen Metall-

verbindungen, Chloräthyl. Nach einiger Zeit destillirt man das unter 160⁰ siedende ab, behandelt es wieder mit Chlor und fährt so fort, so gewinnt man bald eine ansehnliche Menge von zwischen 180—220⁰ siedenden Chlorprodukten. Es liess sich daraus durch Fraktionniren nur eine geringe Menge von bei 185 siedendem *Monochlor-Siliciumäthyl* $Si\Theta_8H_{19}Cl$ gewinnen. Das Meiste ging bei 190—195⁰ über und besass genau die Zusammensetzung eines äquivalenten Gemisches von Mono- und Dichlor-Siliciumäthyl. Bei 230⁰ wurde die Destillation unterbrochen, da hierbei Zersetzung eintrat. Weil das Monchlorsiliciumäthyl nicht rein zu erhalten war, erhitzten die Verf. die zwischen 180—200⁰ siedenden Antheile des gechlorten Produktes mit essigsaurem Kalium und Weingeist in zugeschmolzenen Röhren bei 130—140⁰. Hierbei wird das Dichlorsilicium-Aethyl zuerst angegriffen. Der Röhreninhalt wird in viel Wasser gegossen, die ölige Schicht mit Wasser gewaschen und dann mit conc. Schwefelsäure behandelt. Dadurch lösen sich die gebildeten Aether[1]) auf und das unlösliche Chlorsiliciumäthyl wird abgehoben und nach dem Waschen und Trocknen rektificirt. Die Hauptmenge geht zwischen 180—190⁰ über und wird nun einige Stunden lang mit Alkohol und essigsaurem Kalium auf 180⁰ erhitzt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht jetzt nicht mehr wie beim ersten Male Gas, der Röhreninhalt wird wieder in Wasser gegossen und durch conc. Schwefelsäure das unangegriffene Chorsiliciumäthyl abgeschieden. Die schwefelsaure Lösung wird, unter Vermeidung aller zu starken Erhitzung, in viel Wasser gegossen. Die abgeschiedene Schicht destillirt nach dem Waschen und Trocknen fast ganz zwischen 208—214⁰ über. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $\left.\begin{matrix} Si\Theta_8H_{19} \\ \Theta_2H_3\Theta \end{matrix}\right\} \Theta$.

Dieses *essigsaure Silico-Nonyl* hat einen schwachen ätherischen und essigsauren Geruch. Es brennt mit leuchtender Flamme, unter Verbreitung von Kieselsäure-Nebel. Wird es mit einer Lösung von Kalihydrat in wässrigem Weingeist (wässriges Kali wirkt selbst bei 180⁰ nicht zersetzend ein) auf 120—130⁰ erhitzt, so bildet sich *Silicononyl-Alkohol* $\left.\begin{matrix} Si\Theta_8H_{19} \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$. Es ist dieses eine campherartig riechende Flüssigkeit, die unlöslich in Wasser ist und bei 190⁰ siedet. *Natrium* löst sich unter Wasserstoff-Entwicklung darin auf und bildet eine gallertartige Verbindung, die mit Wasser

---

1) Darunter *Triäthylsiliciumoxyd* $(Si(\Theta_2H_5)_3)_2\Theta$, entstanden, bei der Einwirkung von essigsaurem Kalium auf Dichlorsiliciumäthyl. Derselbe Körper bildet sich bei mehreren anderen Reaktionen, unter anderen bei der Darstellung des Siliciumäthyls selbst. Die Verf. werden später ausführlich darüber berichten.

wieder den ursprünglichen Alkohol liefert. In diesen Verbindungen, wie im Siliciumäthyl, wird das Atom Silicium mit der fast gleichen Kraft gebunden gehalten, wie ein Kohlenstoff-Atom. Indem daher die Verf. das Siliciumäthyl SiC_8H_{20} mit dem *Nonylwasserstoff* C_9H_{20} vergleichen, schlagen sie für die von ihnen entdeckten Körper die obigen Namen vor.

Einwirkung der atmosphärischen Luft auf ein Gemenge von Phenyloxydhydrat und Ammoniak.

Von *E. Schmidt* in Nyon.

Wird reines krystallisirtes Phenyloxydhydrat in wässerigem Ammoniak gelöst, so beobachtet man eine Temperaturerniedrigung; welche je nach den Verhältnissen beider Körper oft 2—4C⁰ betrifft, diese so erhaltene wasserhelle Flüssigkeit, unter freiem Luftzutritt sich selbst überlassen, wird nach Verlauf von 2 Stunden ganz milchig und trübe, (die Trübung fängt an der Oberfläche an.) Dieses milchige Liquidum noch länger der Luft ausgesetzt, wird nach 2—6 Tagen wieder hell und durchsichtig, aber unter Annahme einer hell-blauen Farbe, welche Färbung mit der Zeit durch alle Nuancen steigt bis in's Violett-Blaue. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich, diese so erhaltene violett-blaue Flüssigkeit, gleich dem Lakmus, durch Säuren geht die blaue Farbe in Roth über, welche nach Übersättigen mit einem Alkali wieder blau wird. Die benannte Einwirkung der atmosphärischen Luft auf Phenyloxydhydrat und Ammoniak schreibe ich ihren Gehalt an Ozon zu. Meine näheren Untersuchungen hierüber werde ich in kurzer Zeit mittheilen. (Es ist bekannt, dass Berthelot[1]) die blaue Färbung beobachtete, wenn ein Gemenge von Carbolsäure und Ammoniak mit Chlorkalk behandelt wird, aber über oben benannte Reaktion fand ich weder in Lehrbüchern noch in den mir zu Gebote stehenden wissenschaftlichen Schriften eine Angabe, weshalb ich mich zu deren Veröffentlichung berechtigt glaube.)

Nyon Cton de Vaud (Schweiz), den 16. November 1865.

Einleitung in das Studium der organischen Chemie von *A. Butlerow.* (1. u. 2. Lieferung. 385 S. Kasan 1864—65. Vollständig in 3 Lieferungen.) Ohne ein tieferes Eingehen auf chemische Theorien lässt sich auf ein erfolg-

¹) Repert. de Chimie appl. 1859. Compt. rendus 1861.

reiches Studium der org. Chemie nicht rechnen. Ein Anfänger in unserer Wissenschaft steht noch verwirrt vor der Masse des Materials, und lernt nur allmälig aus den einzelnen Thatsachen die allgemeinen Folgerungen ableiten. Zur *gründlichen* Erlernung unserer Wissenschaft gehört aber nicht blos die Kenntniss der einzelnen Thatsachen, es gehört dazu vor Allem die Berücksichtigung derjenigen allgemeinen Wahrheiten, welche das Bekannte erklären, und den Weg zu neuen Forschungen bahnen. Für diesen Zweck ist das vorliegende Werk verfasst und wenn auch erst nur zwei Drittel davon erschienen sind, so veranlasst uns doch der Name des Verf., und die treffliche Weise, in welcher derselbe seine Aufgabe löst, schon jetzt das Eigenthümliche dieses Buches hervorzuheben.

Nach der Definition der org. Chemie als der Chemie des Kohlenstoffs entwickelt der Verf. den Begriff der *Aequivalenz*. Da sich mit 1 Gewichtstheil Wasserstoff *mindestens* 35,5 Thl. Chlor, 8 Thl. O, 16 Thl. S, $4^2/_3$ Thl. N, 3 Thl. C u. s. w. verbinden, so repräsentiren diese Gewichtsmengen die Aequivalente der Elemente. Da aber ein *Atom* N mindestens 14 Theile enthält, 1 At. C. 12 Thle. Kohlenstoff u. s. w., so ergiebt sich daraus sofort die 3-Werthigkeit des N, die 4-Werthigkeit des C u. s. w. In klarster Weise erläutert dann der Verf. den Begriff des Moleküls und knüpft daran die Betrachtungen über gesättigte und ungesättigte Verbindungen, die Volumenverhältnisse, Radikale und »Reste« (z. B. HO, NH_2) und kommt so auf die Lehre von der „chemischen Struktur". Die Definition der Homologie und Isomerie im Sinne des Verf., sowie einige Bemerkungen über die Bedeutung und die Mängel der gegenwärtigen Theorien bilden den Schluss des 1. Kapitels.

Wie man erwarten konnte, sind es die Lehren der chemischen Struktur, an deren Ausbildung der Verf. selbst so rege gearbeitet hat, welche den leitenden Gedanken des Buches bilden. Um jedoch dem Leser so viel als möglich ein selbständiges Urtheil über den gegenwärtigen Stand der Theorien zu ermöglichen, giebt der Verf. einen kurzen historischen Ueberblick über die Entwicklung der chemischen Theorien. Nachdem dann noch die modernen Principien der Klassification organischer Verbindungen entwickelt werden, bespricht der Verf. in eingehender Weise den Zusammenhang der physikalischen Eigenschaften der Körper mit den chemischen. Er unterlässt hier selbst nicht auf die Beziehungen der Farbe und des Geschmackes der Verbindungen zu deren Zusammensetzung aufmerksam zu machen. — Sehr lobenswerth ist es, dass der Verf. jedes Mal zuerst eine kurze Erläuterung der betreffenden physikalischen Erscheinungen giebt, ehe er zu den Anwendungen derselben auf chem. Verb übergeht. Etwas sehr kurz scheint uns nur das Kapitel über *Elektrolyse* ausgefallen zu sein. Wenn auch dem Verf. Kekulé's wichtige Arbeiten über diesen Gegenstand zur Zeit der Abfassung dieses Kapitels noch nicht bekannt waren, so hätten doch wohl die früheren Arbeiten Kolbe's Erwähnung verdient.

Den *speciellen Theil* eröffnen die Verbindungen des *Kohlenstoffs* mit *einwerthigen* Elementen, also zunächst die *Kohlenwasserstoffe*, welche nach abnehmendem Wasserstoffgehalt geordnet sind. Es werden die Bildungsweisen dieser Körper, ihre allgemeinen Eigenschaften und hauptsächlichsten Reaktionen beschrieben. Da der Verf. zur Erläuterung dieser Verhältnisse sich der Strukturformeln bedient, so nimmt die Diskussion der möglichen Isomerien stets einen besondern Platz ein. Die Grenzen dieser Formeln sind noch lange nicht abgesteckt und der Spekulation ist daher ein weiter Spielraum gelassen.

Die Homologen des *Benzols* anlangend können wir nicht die Ansicht des Verfassers theilen, dass die *Verschiedenheit* in den Angaben der einzelnen Chemiker über Benzol und Toluol u. s. w., sich durch das Vorhandensein von Isomerie erklären lässt. Verschiedenheit der Angaben herrscht hier eigentlich nicht[1]. D-Identität des *Xylol's* mit *Petrol* (S. 171) ist längst erkannt.

An die Kohlenwasserstoffe schliessen sich die *Substitutionsprodukte* derselben an. Dann folgen die Verbindungen des Kohlenstoffs mit *zweiwerthigen Elementen*, wohin zunächst die *Alkohole* zu rechnen sind. Erst werden die allgemeinen Eigenschaften dieser Körper beschrieben und dann die einzelnen Reihen derselben, geordnet nach ihrer Basicität. In eingehender Weise schildert der Verf. die secundären und tertiären Alkohole, deren ersten Repräsentanten er selbst bekanntlich entdeckt hat, und deutet auf die daraus erwachsenden zahlreichen Isomeriefälle hin. — Es werden nun wie früher die allgemeinen Bildungsweisen einer jeden Gruppe von Alkoholen und deren physikalische Eigenschaften beschrieben, worauf dann die Einzelbeschreibung der Alkohole folgt, die in Reihen nach abnehmendem Wasserstoffgehalt geordnet sind. In gedrängter Form wird das Eigenthümliche eines jeden Alkohols hervorgehoben und Isomerien soweit sie *thatsächlich* vorliegen besonders beleuchtet. Zu den Alkoholen höherer Ordnung sind offenbar auch die Produkte zu rechnen, welche ich früher bei der Zersetzung der Aldehyde durch Zinkäthyl und *Borodin* bei der Einwirkung von Natrium auf Aldehyde erhalten hat. Auch die *Phenole* betrachtet der Verf. als ternäre Alkohole. — Zu den Alkoholen höherer Basicität sind die *zuckerartigen* Stoffe zu rechnen, welche Letztere Gelegenheit geben, die Erscheinungen der Gährung eingehender zu betrachten. — Den Schluss bilden dann die Mercaptane und andere Substitutionsprodukte der Alkohole.

Die nächste Gruppe sauerstoffhaltiger Kohlenstoffverbindungen bilden die *Säuren*. Sie werden in ähnlicher Weise wie die Alkohole geordnet und abgehandelt. Erst die *einatomigen* und also auch *einbasischen* Säuren, geordnet nach abnehmendem Wasserstoff, dann die *zweiatomigen* (a. einbasische, b. zweibasische), die *dreiatomigen* u. s. w. Zu den einbasisch, zweiatomigen Säuren rechnet der Verf. auch die *Brenzschleimsäure*. Diese Säure wird dann der Milchsäure analog, aber wie wir gezeigt haben zeigt die Brenzschleimsäure (Ann. Ch, Ph. Sup. 3,282) und schon vor uns Schwanert, nicht die mindeste Aehnlichkeit mit den mehratomigen Säuren. Wir halten daher die Brenzschleimsäure für eine *einatomige* Säure. Offenbar hat sich der Verfasser durch die rationellen Formeln *Carbopyrrolsäure* und des *Carbopyrrolamids* verleiten lassen einen Zusammenhang zwischen diesen Körpern und der Brenzschleimsäure anzunehmen, der bis jetzt durch keine einzige Thatsache gerechtfertigt ist. Alle drei werden nur aus Schleimsäure gewonnen, ihrer Constitution nach gehören sie aber ganz verschiedenen Reihen an.

Mit den Sustitutionsprodukten der Säuren schliesst die uns vorliegende Lieferung. Ein Schlussheft wird die noch fehlenden Derivate der Säuren und Alkohle und dann die Verbindungen des Kohlenstoffs mit drei- und mehr-werthigen Elementen behandeln.

Die Auswahl und Behandlung des Materials ist mit grosser Geschicklichkeit ausgeführt. Ein Paar Irrthümer sind uns nur aufgefallen, auf die

---

[1]) Man vergleiche darüber die Bemerkung in Heft 20 u. 21 dieser Zeitschrift S. 696.

wir den Verf. aufmerksam machen wollen. So muss es S. 369 *Brenzschleimsäure* heissen, statt Schleimsäure. — Die Einwirkung des Chlors auf Holzgeist (S. 269) hat nach den Arbeiten von Cloëz nichts Auffallendes mehr. — *Sylwinsäure* $C_{20}H_{30}O_2$ (S. 308) ist nach Maly nur unreine *Abietinsäure* $C_{44}H_{64}O_5$. — Die *Terephtalsäure* unterscheidet sich von der *Phtalsäure* (S. 345) nicht durch ihr Zerfallen in Kohlensäure und Benzol beim Erhitzen, sondern, ausser durch ihre Unlöslichkeit noch dadurch, dass sie *ohne Zersetzung* sublimirt, während Phtalsäure hierbei in Anhydrid übergeht.

Nach den Versuchen Fittig's ist die *Oxytolsäure* (S. 328) sehr wesentlich verschieden von Oxybenzoësäure, Salicylsäure und Oxydracylsäure. Von einer Identität mit einer dieser Säuren kann nicht die Rede sein. Die Constitution der Oxytolsäure ist noch zu erforschen. — Die Versuche eines Herrn *Catton* als Belege anzuführen (S. 282 u. 315) halten wir für gewagt. Diese Versuche scheinen entweder gar nicht oder nur am Schreibtische angestellt zu sein. — Eine *Chlorameisensäure* hält der Verf. nicht für vorhanden, doch müssen der Analogie nach die Produkte der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Alkohole als chlorameisensaure Aether betrachtet werden.

Wir müssen es als einen besonderen Vorzug des vorliegenden Werkes hervorheben, dass es bei seinem kleinen Umfange ein sehr reiches Material enthält und trotz der gedrängten Form ein vollkommenes und klares Bild der heutigen org. Chemie liefert. Wir halten das Buch daher für eine sehr werthvolle Beihülfe beim „*Studium*" der org. Chemie und sind überzeugt, dass wenn es der Verf. durch eine Uebersetzung einem grösseren Publikum zugänglich machen wollte, dasselbe, wie wir, sein Buch mit Interesse und Nutzen lesen wird. B.

Briefliche Mittheilung von Dr. *H. Peltzer* an *B.* Zufällig habe ich jetzt erst im 14. Heft, 1865, S. 418 Ihrer Zeitschrift für Chemie die Mittheilung einer Abhandlung von Bloxam aus dem Journal of the chemic. society „über die Einwirkung von Schwefelammonium auf Schwefelkupfer" aufgefunden. Es enthält dieselbe nur eine kurze Wiederholung meiner vor 2 Jahren in den Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 128. S. 180 veröffentlichten Arbeit: „Ueber Polysulfurete und ein neues Sulfosalz des Kupfers."

Marburg, 23. Novbr. 1865.

Ueber die Bierhefe von A. Béchamp. Kocht man gut gewaschene Hefe mit Wasser, so löst sich eine erhebliche Menge Phosphorsäure auf. Von 100 Gr. trockner Hefe werden auf diese Weise 2,8 - 3,1 Gr. Phosphorsäure ausgezogen. Ein Theil der Phosphorsäure ist frei in der Lösung vorhanden. Uebergiesst man aber Hefe mit kaltem Wasser und erneuert Letzteres alle 24 Stunden, so lösen sich ungleiche Mengen Phosphorsäure auf. Beim Waschen der rohen Hefe wird schon etwas Phosphorsäure entfernt, von 100 Gr. trockner Hefe im Mittel 0,095 Grm. 280 Grm. gewaschener Hefe (=48,2 Gr. bei 100° getrockneter Hefe) wurden in, mit Kohlensäure gefüllten Gefässen, mit ausgekochtem Wasser übergossen. Um die Bildung von Organismen zu verhindern, wurden dem Wasser einige Tropfen Kreosot zugesetzt. Die Temperatur des Wassers schwankte zwischen 20 und

30°. In 8 Tagen gingen bei dieser Behandlung 1,680 Gr. PO^5 in Lösung und zwar nach dem 1. Tag 0,056 Gr., dann 0,073—0,074; 0,346; 0,444; 0,371; 0,190. Die so erschöpfte Hefe vermochte noch Rohrzucker in Traubenzucker umzuwandeln, die Alkoholgährung damit verlief aber in, von der gewöhnlichen abweichenden Weise. Es bildet sich dabei, wie bei der Alkoholgährung durch Essigmutter, ein krystallisirter Körper, wahrscheinlich *Mannit*. Unter dem Mikroskop erscheint die mit Wasser erschöpfte Hefe fast nur auf ihre Hülle reducirt. Aus dem Obigen folgt aber, dass die Gährung auf den Eigenschaften der lebenden Zelle beruht, dass sie eine Folge der Ernährung der Celle ist. (Compt. rend. 61,689.)

Ueber das Zinnchlorid von *G. Th. Gerlach.* Das spec. Gewicht des wasserfreien Zinnchlorids (liq. fumans) fand der Verf. bei 15°=2,234[1]). — Beim Lösen des Salzes tritt eine beträchtliche Zusammenziehung ein, wie folgende Tabelle zeigt:

Procentgehalt an $SnCl_2$	Spec. Gew. der wässrigen Lösung bei 15 Proc.
10 —	1,082
20 —	1,174
30 —	1,279
40 —	1,404
50 —	1,556
60 —	1,743
70 —	1,973

Ueberlässt man eine nicht sehr concentrirte wässrige Lösung von Zinnchlorid längere Zeit der Ruhe, so bilden sich namentlich bei grosser Kälte grosse, ganz wasserhelle, vollkommen durchsichtige Krystalle. Diese Krystalle sind monoklin und nach der Formel $SnCl_2+8HO$ zusammengesetzt[2]). Diese Krystalle sind zerfliesslicher, als die des 5fach gewässerten Zinnchlorids. (Polyt. Journ. 178,49).

Ueber die Färbung des Glases durch Selen von *J. Pelouse.* Wie der Verf. früher mittheilte (d. Zeitsch. H. 14,447) wird Glas durch die Gegenwart von Schwefel gelb gefärbt. Es war anzunehmen, dass sich das analoge Selen ähnlich verhalten würde, und wirklich gab ein Zusatz von 1—3% Se einem Glasflusse eine sehr schöne orangerothe Farbe. Das Glas war vollkommen durchsichtig. (Compt. rend. 61,615.)

Ueber die Funktion der Blätter von *Boussingault.* Die grünen Blätter zersetzen im Sonnenlicht kein Kohlenoxyd, weder reines, noch mit Wasserstoff gemengtes. Kohlenoxyd bewirkt vielmehr wie Luft, H oder N (vergl. d. Z. 1865, 535) und wie Sumpfgas, dass Kohlensäure durch die Blätter zerlegt wird.

---

1) Nach Pierre ist das spec. Gew. des $SnCl_2$ bei 0°=2,2671. B.

2) Nach Noellner (d. Zeitsch. 1865, 445) hat das Salz die Formel $SnCl+9HO$. B.

Ein nach Sonnenuntergang gepflücktes Blatt, hatte nach 24stündigem und noch längerem Aufbewahren, an der Luft, oder im Wasser, in der Dunkelheit oder im Schatten, noch nicht die Fähigkeit verloren Kohlensäure zu zerlegen. — Im Mittel vermag 1 Quadratcentimeter Oberfläche des Blattes 1,14 Cc. Kohlensäure zu zersetzen. — Ein völlig ausgetrocknetes Blatt nimmt nicht mehr die im frischen Blatt enthaltene Wassermenge auf, und hat vollkommen die Fähigkeit eingebüsst, Kohlensäure zu zersetzen. — Jeder Quadratmeter eines Lorbeerblattes vermag, im Sonnenlicht, durchschnittlich 1,108 Liter CO_2 in der Stunde zu zersetzen. — Ein 2 Tage lang in H,N oder C_2H_4 aufbewahrtes Blatt vermochte nicht mehr Kohlensäure zu zerlegen.

Aetherische Oele scheinen im Allgemeinen keine schädliche Wirkung auf die Blätter auszuüben, nur das *Terpentinöl* verlangsamt etwas die zersetzende Kraft der Blätter, und *Quecksilber* vermag sie fast gänzlich aufzuheben. (Compt. rend. 61,493, 605 u. 657.)

Ueber die Gährung des Harns von *A. Béchamp.* Bei der Gährung des Harns bilden sich ausser kohlensaurem Ammoniak, auch *Weingeist*, *Essigsäure* und *Benzoësäure.* Zu ihrer Nachweisung säuert man den filtrirten Harn mit Schwefelsäure an und destillirt im CaCl-Bade fast zur Trockne. Aus dem ersten Drittel des Destillats wird durch Rektifikation über Soda der *Alkohol* abgeschieden (1—1,5 Gr. von 6 Liter Harn), alle andere Flüssigkeit wird mit Soda neutralisirt, eingedampft und mit Schwefelsäure die *Benzoësäure* gefällt, das Filtrat liefert bei der Destillation die *Essigsäure*, aber keine Spur *Buttersäure.* Der grösste Gehalt von Benzoësäure (vom Liter über 1 Gr.) lässt sich kaum allein vom Gehalt an Hippursäure ableiten.

Die Nefrozymase verschwindet bis zu $^1/_3$ oder $^1/_4$ bei der Gährung. Sie wird zur Bildung der organisirten Fermente verbraucht. (Compt. rend. 61,374,)

Ueber den Gehalt des Harns an Nefrozymase von *A. Béchamp.* Der Verf. hat den Gehalt des Harns, von verschiedenen Personen und zu verschiedener Tageszeit, an Nefrozymase (s. d. Zeitsch. H. 16 u. 17 S. 529) quantitativ bestimmt. Zu diesem Zweck wurde der Harn mit dem dreifachen Vol. Alkohols von 90% gefällt, der Niederschlag auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit Alkohol von 75% gewaschen, bei 100° getrocknet, gewogen und dann verbrannt. Das Gewicht der Asche vom Totalgewicht abgezogen gab das Gewicht des Fermentes. Die mit der Nefrozymase durch den Alkohol gleichzeitig gefällten Salze bestanden ausschliesslich aus phosphorsaurem Kalk und Mangnesia, so wie aus schwefelsauren Alkalien. Die filtrirte Flüssigkeit enthält nur noch Spuren der phosphorsauren Salze, aber alle Harnsäure.

Aus den Analysen ergiebt sich, dass der Männerharn reicher an Ferment ist (etwa 0,7 Gr. im Liter) wie der Frauenharn, (0,2—0,4 Gr. im Liter). Unter sonst gleichen Umständen ist der Nachtharn am reichsten. Der Gehalt an Nefrozymase im pathologischen Harn ist bedeutenderen Schwankungen unterworfen. Der an Albumin reichste Harn enthält übrigens am wenigsten davon. Im Harn tritt das Albumin in zweierlei Formen auf: 1) in der gewöhnlichen, durch Hitze coagulirbaren und 2) in

einer durch Hitze nicht gerinnbaren, wohl aber durch Alkohol fällbaren Form. Der Verf. nennt Letzteres *lösliches Albumin*. Es unterscheidet sich von der sonst analogen Nefrozymase, durch seine Unwirksamkeit gegen Stärkekleister. (Compt. rend. 61,251.)

Ueber die Trennung des Bleis vom Wismuth von *J. Nicklès*. Die vom Verf. entdeckten Alkalien-Doppelsalze des Thallium-Chlorids ($TlCl_3$) oder Bromids erzeugen in *Wismuthlösungen* einen dicken, weissen Niederschlag, der sich in concentrirter Salmiaklösung auflöst. Die *Bleisalze* werden aber, mit Ausnahme des basisch-essigsauren Bleioxyds, durch diese Doppelsalze nicht gefällt. Bleisalze können sogar benutzt werden um die Thallium-Doppelsalze auf einen Gehalt an Chlor- oder Brom-Alkalien zu prüfen. Versetzt man eine Lösung der Thalliumsalze mit Bleilösung, so fällt auf Zusatz einer Wismuthlösung alles Wismuth nieder. Vielleicht lassen sich daher die Salze $TlCl_3.3NH_4Cl$, $TlBr_3.NH_4Br$ u. s. w. zur qualitativen und möglicherweise auch quantitativen Trennung des Bleis vom Wismuth benutzen. (Journ. ph. chim. [4] 2,218.)

Ueber einige Alkalisalze von *J. Ordway*. *Zinnsaures Natron* $NaO.SnO_2$ $3HO$ wurde gereinigt durch Lösen des käuflichen Salzes in Wasser, Versetzen mit essigsaurem Baryt, Filtriren und Fällen mit Weingeist. — Als 1 Thl. der ausgepressten Krystalle dieses Salzes in etwas über dem doppelten Gewicht derselben in Wasser gelöst wurden, trat eine Temperaturerhöhung von. 5° ein. — 100 Thl. Wasser lösen bei 0° 67,4 Thl. $NaO.SnO_2+3HO$, aber bei 20° nur 61,3 Thl.

Zinnsaures Kali $KO.SnO_2+3HO$ wurde durch Umkrystallisiren im Vacuum gereinigt. 100 Thl. Wasser lösten davon bei 20° 110,5 Thl.

Metazinnsaures Kali wird leicht erhalten, wenn man in eine kalte Lösung von zinnsaurem Kali langsam und unter beständigem Umrühren, so lange verdünnte Salpetersäure giesst, bis $^3/_4$ des Kalis von dieser Säure gebunden sind. Giebt man nun Alkohol hinzu, so fällt ein flockiger Niederschlag heraus, der zu einer schweren, durchsichtigen, gummiartigen Masse austrocknet. Durch Lösen in Wasser und Fällen mit Alkohol kann er gereinigt werden.

Kieselsaures Natron $NaOSiO_2+8HO$ lässt sich leicht rein erhalten, wenn eine gereinigte Lösung (s. Jahrb. 1861, 906)[1]) von käuflichem Wasserglas ($NaO2,25SiO_2$) mit Weingeist gefällt wird. Vermischt man die gefällte schwere Flüssigkeitsschicht mit dem gleichen Gewicht einer Natronlauge vom spec. Gew. 1,32, so erhitzt sich das Gemenge ziemlich stark und setzt man es in die Kälte, so fängt es schon nach einigen Stunden zu krystallisiren an. Die Krystalle werden aus wenig Wasser umkrystallisirt. (Silliman. Amer. Journ. [2] 40,173.)

Ueber einige Reactionen des Cyanins. Von *C. F. Schönbein*. Cyaninwasser (Wasser, welches 5 Proc. einer conc. alkoholischen Cyaninlösung enthält) wird durch Ozon sehr rasch entfärbt, auf sofortigen Zusatz von

---

[1]) Sillim. Amer. Journ. [2] 33,34.

ozongierigen Substanzen wie Thallium, schweflige und arsenige Säure. Schwefelwasserstoff, Blausäure, Pyrogallussäure, Ferrocyankalium, Jodwasserstoff, Jodkalium, Alkohol, Aldehyde, Aceton etc. und auch von Alkalien tritt wieder Bläuung ein, bei vielen jedoch nur vorübergehend und das gebleichte Wasser verliert diese Bläuungsfähigkeit langsam im Dunkeln, rascher im zerstreuten, sehr rasch im directen Sonnenlicht. Wird aber dies bläuungsunfähig gewordene gebleichte Cyaninwasser dem unmittelbaren Sonnenlicht ausgesetzt, so scheidet sich ein anderer blauer, in dem Wasser nur vertheilter Farbstoff ab. Aehnlich dem freien, wirkt der gebundene ozonisirte Sauerstoff: Antozonide dagegen, wie Wasserstoff-, Barium-, Natriumsuperoxyd bringen keine merkliche Wirkung auf das Cyanin hervor. Werden zugleich mit dem Wassertsoffsuperoxyd aber einige Tropfen ganz neutraler Eisenvitriollösung hinzugesetzt, so tritt augenblicklich Entfärbung ein und es kann diess als die schärfste Reaction auf Wasserstoffsuperoxyd benutzt werden. Gewöhnlicher Sauerstoff wirkt im Dunkeln nicht, unter Mitwirkung des Sonnenlichtes im wasserfreien Zustande langsam, im wasserhaltigen sehr rasch entfärbend. Chlor und Brom wirken dem Ozon ausserordentlich ähnlich. Schweflige Säure entfärbt das Cyanin ebenfalls fast momentan. Ein auf diese Weise gebleichtes Cyaninpapier bläut sich an der Luft indess sehr rasch wieder, verliert aber diese Fähigkeit, wenn es nur kurze Zeit der Einwirkung eines feuchten von der Sonne beschienenen Gemenges von schwefliger Säure und Sauerstoff ausgesetzt war. Durch Alkalien wird die blaue Farbe indess auch dann noch wieder hervorgerufen.

Da alle, selbst die schwächsten Säuren das Cyaninwasser entfärben, so lassen sich mittelst desselben noch ausserordentlich geringe Spuren von Säuren erkennen und da umgekehrt die Alkalien das durch Säuren entfärbte Cyaninwasser wieder bläuen, so lässt es sich auch als höchst empfindliches Reagens auf die freien alkalischen Basen benutzen. Höchst auffällig ist es, dass das durch sehr geringe Mengen schwächerer Säuren, wie Kohlensäure, Gallussäure, Butter- oder Valeriansäure entfärbte Cyaninwasser beim Erhitzen sich wieder bläut und wenn das Erhitzen nicht so lange gedauert hat, dass die Säure verflüchtigt ist, beim Erkalten wieder farblos wird. Dieselbe Erscheinung tritt bei starker Abkühlung ein. Eine durch diese Säuren entfärbte Cyaninlösung erstarrt in einer Kältemischung zuerst zu einem farblosen Eise, welches aber bei weiter gehender Erkältung sehr bald sich zu färben beginnt und bei 25—30° lasurblau wird. Lässt man dieses blaue Eis sich allmählig wieder erwärmen, so verliert es bei einigen Graden unter Null die Farbe wieder vollständig (Jorrn. f. pr. Ch. 96,385 u. 449.)

Untersuchung der Rad. Corniolae und Rad. Salep von *Dragendorff.* Rad. *Corniolae* wurde als Ersatz für die Salepwurzel empfohlen. Sie enthält aber nicht wie Letztere Stärke und oxals. Kalk. Schon mit kaltem Wasser bildet pulverisirte Rad. Corn. einen dicken Schleim. Nach *Löwig* wird dieser Schleim durch Salpetersäure in Schleimsäure, durch verdünnte Schwefelsäure sehr leicht in Traubenzucker umgewandelt.

Durch Behandeln der Wurzel von Corniolae mit Aether wurde *Harz* und *Fett* ausgezogen, durch Alkohol: noch etwas Harz und *Traubenzucker* und durch Wasser: *Weinsäure, Arabin und Dextrin*, welche durch Alko-

hol von 56% getrennt wurden. — Zurück blieb unlösliche *Cellulose* und *unlöslicher Pflanzenschleim* (*Cutin.*)

Des Vergleichs halber wurde Salepwurzel in derselben Weise analysirt:

	Rad. Corn.	Rad. Salep.		Rad. Corn.	Rad. Sal.
Aschenbestandtheile	4,81%	2,10%	KO	30,19	23,13
Ammoniak	0,13	0,11	NaO	0,90	0,33
Salpetersäure	0,44	0,29	CaO	21,44	20,66
Weinsäure	0,05	0,002	MgO	4,82	3,90
Harz u. Fett in Aether löslich	0,69	—	Fe_2O_3	0,32	0,72
„ „ in Alk. löslich	0,55	0,44	SO_3	3,72	2,80
Albuminate	4,37	5,01	Cl	2,97	12,82
Zucker in Alk. löslich	3,38	1,21	PO_5	4,61	28,79
„ in Wasser „	6,55	3,90	CO_2	13,88	2,75
Dextrin (+ etwas Aribin)	20,97		SiO_2	4,05	6,64
Arabin (+ Dextrin)	31,26	48,14	Sand	6,63	
Halblösl. Pflanzenschleim	—			100,53	102,54.
Unlösl, „ (Cutin)	10,01	0,56			
Stärkmehl „	—	27,30			
Cellulose	4,62	2,43			

(Pharm. Zeitsch. f. Russl. 4,145.)

Analyse einer Kameelmilch von Demselben. Spec. Gew. der Milch bei 12°=1,035. Der trockne Rückstand hinterliess 5,4% Asche. Brom und Jod konnte in der Asche nicht nachgewiesen werden. Von den Bestandtheilen wurden folgende procentisch bestimmt:

Butter:	2,90%	PO_5	0,2010
Casein:	3,67	SO_3	0,0241
Milchzucker:	5,78	Cl	0,0940
		CaO	0,1796
		MgO	6,0317
		NaO	0,0235
		KO	0.1334
		Sand u. Kieselerde	0,0008
		CO_2 und Fe_2O_3	Spuren
			0,6781

(Pharm. Ztsch. f. Rssl. 4,171.)

Ueber die Bereitung von reinem Kalk zur Chlorbestimmung. Von *Fausto Sestini.* Der durch Brennen von Marmor dargestellte Kalk enthält häufig schwefelsauren Kalk, welcher, da er durch die organische Substanz zu Schwefelcalcium reducirt wird, die Chlorbestimmung unrichtig macht. Zur Darstellung vollständig reinen Kalkes empfiehlt der Verf. den Marmor mit 2 Proc. Zucker in wässriger Lösung zu befeuchten, darauf zu trocknen und zu glühen, den kaustisch gewordenen Kalk zu löschen, die Kalkmilch von der abgesetzten Kohle abzugiessen und auf dem Filtrum so lange auszuwaschen bis das Filtrat frei von Schwefelcalcium ist, dann in Salpetersäure zu lösen, mit kohlensaurem Ammoniak zu fällen und den ausgewaschenen Niederschlag wieder kaustisch zu brennen. (Zeitschr. f. anal. Ch. 4,51.)

Ueber das Jodkalium. Von *Payen.* Vertheilt man 1 Gramm *Stärke* in 25CC. einer bei 22° gesättigten, wässrigen *Jodkaliumlösung*, so schwillt erstere so bedeutend an, dass die ganze Masse zu einer steifen durchscheinenden Masse gesteht. Verdünnt man diese mit dem 10fachen Volumen Wasser, so lässt sich die Flüssigkeit nur sehr schlecht filtriren. Das einmal Durchgelaufene geht aber sehr leicht durch ein zweites Filter und enthält fast alle organische Substanzen, ungelöst bleiben nur die Stärkemehlhüllen. Je verdünnter die Jodkaliumlösung ist, desto schwächer wirkt sie auf das Stärkmehl. Gesättigte Jodkaliumlösung, mit dem $3^1/_2$ fachen Volumen Wasser verdünnt, ist ohne alle Wirkung. — *Bromkalium* verhält sich wie KJ, aber KCl und NaCl üben keine Wirkung auf die Stärke aus.

Eine Lösung von Stärke in Jodkalium wurde nach starkem Verdünnen filtrirt und mit Jodlösung versetzt. Die tief blaue Lösung entfärbte sich beim Kochen. Wurde nach dem Austreiben aller Luft das Rohr geschlossen, so trat beim Abkühlen die violette Farbe der Jodstärke wieder hervor [1]).

Die Lösung des *reinen* Jodkaliums hält sich unverändert am Licht. Nur ein Jodsäure- und Alkalihaltiges KJ wird durch Kohlensäure oder kohlensäurehaltige Luft unter Abscheidung von Jod zersetzt [2])

In der Lösung der Stärke in KJ wird durch überschüssiges Jod Jodstärke in Flocken gefällt, welche sich nur langsam in Ammoniak lösen. Durch KCl oder NaCl aus ihrer wässrigen Lösung gefällte Jodstärke, löste sich rasch in Ammoniak. — Die in letzterem Falle durch KCl gefällte Jodstärke wurde durch Ammoniak, entfärbt, sie hatte dann schon nach 1 Stunde die Fähigkeit verloren durch Essigsäure sich wieder zu bläuen. Mit NaCl gefällte Jodstärke, behielt aber, in gleicher Weise behandelt, noch nach 5 Stunden das Vermögen, auf Zusatz von Essigsäure zur farblosen ammoniakalischen Lösung, sich wieder zu bläuen.

Jodkalium wurde nach dem Verfahren von Gerhardt und Chancel gereinigt und die schwach alkalische Lösung bis zur Krystallisation eingedampft. Es ergab sich bei der Prüfung mit Essigsäure und Stärkelösung, dass die Krystalle überschüssiges Jod enthielten, die Mutterlauge aber ganz frei davon war. (Compt. rend. 61,466 u. 512.)

Ueber die Darstellung der Stickoxyd-Pelargonsäure von *P. Alexejeff.* Diese interessante von Chiozza entdeckte Verbindung ist in der letzten Zeit nicht weiter untersucht worden. Sie kann, wie ich inzwischen gefunden habe, in viel einfacherer Weise gewonnen werden, als es Chiozza angiebt (Ann. Chem. Pharm. 85,225). Man muss nämlich nicht die Salpetersäure verdünnen, sondern erhitzt gleiche Volume Rautenöl und Salpetersäure (von 1,2 spec. Gew.). Nach einigem Erwärmen tritt eine sehr heftige Reaktion ein und es ist überflüssig nachher noch das Sieden 3—4 Stunden lang zu unterhalten, wie es Chiozza vorschreibt. Das abgeschiedene Oel wird abgehoben, mit Wasser gewaschen und dann mit Aetzkali behandelt. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich dann ein sehr reichlicher Niederschlag von Stickoxyd-pelargonsaurem Kalium ab, den man zur weiteren Reinigung am besten in siedendem Wasser löst. Beim Erkalten der durch ein nasses Filter gegossenen Lösung scheidet sich dann das reine Salz ab.

[1]) Vergl. Kraut. Forts. von Gmelin's Handb. 7,554. B.
[2]) Vergl. Houzeau. Jahresb. 1858,62.

Ueber Oenantyl- und Caprylalkohol.

Von *E. T. Chapman.*

(Journ. of the chem. soc. [2] 3,290.)

Ueber das bei 178° siedende Destillationsprodukt des ricinölsauren Natriums sind die Meinungen der Chemiker noch immer getheilt. Der Verf. wiederholte daher diese Versuche, indem er Ricinusöl mit Natron verseifte, die Seife mit $^1/_3$ des Gewichtes an Natronhydrat versetzte und das Gemenge eintrocknete bis der Geruch nach dem Alkohol bemerkbar wurde, dann wurde destillirt. Das Destillat wurde mit sauremschwefligsaurem Natrium geschüttelt, die ausgeschiedenen Krystalle in einem Tuche ausgepresst und das dabei gewonnene Oel, nach dem Trocknen über Aetzkali, rektificirt. Das Destillat begann unter 100° zu sieden, die Hauptmenge ging aber zwischen 170—180° über. Darüber hinaus stieg das Thermometer regelmässig bis über 360°. Die über 250° siedenden Antheile des Destillats wurden von Kalium und PCl_5 nicht angegriffen. Das zwischen 178—181° Siendende ging bei einer Rektifikation zum grössten Theile bei 179° über. Die Analysen und Dampfdichtebestimmungen (bei 209°=4,305) dieser Portion führten zur Formel $C_8H_{18}O$.

Aus diesem *Carprylalkohol* $C_8H_{18}O$ wurde durch Behandeln mit Jod und Phosphor ein Jodür dargestellt, welches nach dem Fraktioniren, unter geringer Zersetzung bei 212° siedete. Beim Erwärmen mit Kalihydrat lieferte dieses Jodür wieder Caprylalkohol, der aber jetzt bei 182° siedete. Aus letzterem konnte durch PCl_5 bei 175° siedendes Chlorcapryl dargestellt werden, welches bei der Zersetzung wieder den bei 182° siedenden Alkohol lieferte. Die Analyse dieses Körpers führte zur Formel $C_8H_{18}O$, ebenso die Bestimmung der Dampfdichte (=4,54 bei 204°). Der so gereinigte Carprylalkohol zeigte einen ganz constanten Siedepunkt, einen anderen Geruch als der rohe Alkohol, und auch einen viel weniger brennenden Geschmack als Letzterer.

Aus rohem und gereinigten Caprylalkohol wurde *Bromcapryl* bereitet. Der reine Alkohol lieferte hierbei eine bessere Ausbeute, aus dem rohen Alkohol wurde viel unter 190° siedendes Produkt erhalten. Aus einem Oelbade, dessen Temperatur nicht über 191° stieg, liess sich das Bromid ohne Zersetzung destilliren. Ein Theil desselben wurde mit alkoholischem Ammoniak 24 Stunden lang auf 100° erhitzt, der Röhreninhalt mit Kali destillirt, das Destillat

wurde mit Bromcapryl erhitzt und dieses Verfahren noch einige Male wiederholt. Dann wurde die abgeschiedene ölige Base mit Wasserdampf abgeblasen, die freie Base und ihr Platindoppelsalz analysirt. Beides führte zur Formel des *Tricaprylanims* $N(\text{C}_8H_{17})_3$.

Die zwischen 170—178° siedenden Antheile des rohen Caprylalkohols zeigten beim Rektificiren keinen constanten Siedepunkt. Sie wurden zur Entfernung von beigemengten Kohlenwasserstoffen mit SCl_2 behandelt und die erhaltenen Chloride fraktionnirt. Die Chloride fingen bei 166° zu sieden an, die Hälfte destillirte zwischen 166—170° über, dann stieg das Thermometer rasch auf 175°, den Siedepunkt des Chlorcapryls. Das bei 166—170° Siedende, ging bei der Rektifikation grösstentheils zwischen 168°—170° über und gab nach dem Erwärmen mit Kali bei 173° siedenden *Oenanthylalkohol* C_7H_{16}O (gef. C=72,9 H=14,3; ber. C=72,4, H=13,8). Das aus dem Alkohol bereitete *Bromid* konnte nicht ohne Zersetzung destillirt werden, beim Behandeln mit Ammoniak, wie oben, lieferte es eine Base, deren Platindoppelsalz 20,6% Pt enthielt (berechnet für $\text{C}_{21}H_{45}N$=23,5% Pt).

Durch Erhitzen von Bromcapryl mit Natrium-Caprylat $C_8H_{19}Na\text{O}$ auf 100°, wurde bei 53° siedender *Caprylâther* $\text{C}_{16}H_{34}\text{O}$ gewonnen. — Brom- und Jodcapryl werden beim Erhitzen mit Zink unter Bildung von ZnBr,ZnJ und Kohlenwasserstoffen zersetzt.

Zum besseren Vergleiche stellte der Verf. aus bei 115—120° siedendem Petroleum, nach dem Verfahren von Pelouze u. Cahours (Jahresb. 1863,527), *Caprylalkohol* C_8H_{18}O dar. Der Körper stimmte mit dem Alkohol aus Ricinusöl vollkommen überein, siedete bei 183°, Analysen und Dampfdichte (4,5 bei 214°, 4,465 bei 221°) führten zur Formel C_8H_{18}O.

Aus Obigem folgt, dass die Destillation des ricinölsauren Natriums nicht in so einfacher Weise verläuft, als bisher angenommen wurde. Auch wechseln die Produkte je nach der Operation, denn bei einem Versuch verband sich fast die ganze Menge des Destillats mit saurem schwefligsaurem Alkali.

Ueber das Orcin.

Von *V. de Luynes.*

(Ann. chim. phys. [4] 6,184.)

Der Verf. hat seine Beobachtungen über das Orcin (Ann. Chem. Pharm. 130,31 und diese Zeitsch. 1,399) ausführlich zu-

sammengestellt. Zur Reinigung des rohen Orcin's empfiehlt der Verf. zunächst dasselbe in siedendem Wasser zu lösen und einige Zeit mit Thierkohle zu kochen. Das dann auskrystallisirte Orcin ist nur schwachrothgelb gefärbt und genügt zu den meisten Anwendungen. Um es ganz farblos zu erhalten, erhitzt man es zur Verjagung des Krystallwassers, in einer Porzellanschale zum Schmelzen. Die geschmolzene Masse wird dann in einer Retorte im Kohlensäurestrome, bei einer möglichst niedrigen Temperatur, überdestillirt. Man erhält dann blendend weisse, oft 2 Centim. lange Crystallnadeln. Will man rasch grosse Mengen weisses Orcin darstellen, so destillirt man es im Vacuum. Das Orcin muss aber dann schon durch Umkrystallisiren gereinigt sein, da sonst das noch beigemengte *Erythrit* mit überdestillirt.

Erhitzt man Orcin einige Zeit nahe bis zum Siedepunkte, so bleibt es nach dem Erkalten lange zähflüssig, ehe es erstarrt. — Die Dampfdichte des Orcin's fand der Verf. bei 350° = 4,2 (ber. = 4,3)[1] *Oxydationsmittel*, wie chromsaures Kalium und Schwefelsäure, Braunstein und Schwefelsäure, Bleisuperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, verd. Salpetersäure u.s.w. wirken auf das Orcin ein, unter Bildung harziger Substanzen. In schmelzendem *Kalihydrat* löst sich Orcin ohne Zersetzung auf. *Platinmohr* greift die wässrige Lösung des Orcin nicht an. — *Jodphosphor* entwickelt mit Orcin HJ und bildet ein in Alkalien lösliches Harz. — *Jodwasserstoff* ist ohne Wirkung. Die *Baryt*verbindung des Orcins (s. d. Zeitsch. 1,399) enthält 37,2% Baryt. (Die Formel $2\ C_7H_8O_2 + BaH_2O_2$ verlangt 36,5%).

Orcin-Ammoniak $C_7H_8O_2.NH_3$. Schmelzendes Orcin absorbirt Ammoniakgas. Zur Reindarstellung der Verbindung löst man 25—35 Gr. Orcin in 100 Gr. Aether und leitet in die Lösung Ammoniakgas. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte giesst man die überstehende Flüssigkeit ab, spült die Krystalle mit wasserfreiem Aether ab und bringt sie rasch unter die Luftpumpe. Die Krystalle sind dann farblos, geruchlos, in Alkohol sehr leicht, in Aether wenig löslich. An der Luft ziehen sie rasch Wasser an, hauchen Ammoniak aus und färben sich. Trockner Sauerstoff ist ohne Wirkung auf die Krystalle, nur bei Gegenwart von Wasser, wird er von ihnen absorbirt.

Orcin verbindet sich selbst bei 60 Stunden langem Erhitzen auf 100° nicht mit *Essigsäure*. — Das *zweifach essigsaure Orcin* (s. diese Zeitschr. 1,399) verflüchtigt sich beim Erhitzen, unter Hinterlassung eines sehr unbedeutenden kohligen Rückstandes. Es löst sich in der Kälte nicht in Alkalien. Mit Chlorkalk erzeugt

---

[1]) Dumas hatte früher die Dampfdichte = 5,7 gefunden. B.

es vorübergehend eine rothe Färbung. In einer Ammoniakatmosphäre zerfällt es in essigsaures Ammoniak und in Orcin. — Das *zweifach benzoësaure Orcin* (a. a. O., 400) hat einen süssen Geschmack, schmilzt bei 40°, und kann mit Wasser ohne Zersetzung gekocht werden.

Um das *Trichlororcin* $C_7H_5Cl_3O_2$ zu bereiten, löst man Orcin in überschüssiger conc. Salzsäure und fügt in kleinen Portionen chlorsaures Kalium hinzu. Sobald die Flüssigkeit klar geworden ist und alles schwarze Harz sich darauf als eine ölige Schicht angesammelt hat, giesst man Erstere nach dem Erkalten ab, und wäscht das Harz mit kaltem Wasser. Durch Auskochen mit Wasser wird daraus das Trichlororcin ausgezogen, welches man durch Behandeln mit Thierkohle und Umkrystallisiren aus wenig Wasser völlig farblos erhält. — Orcin verhindert das Faulen thierischer Stoffe.

Ueber das Dextrin.

Von *Musculus.*

(Ann. chim. phys. [4] 6,177.)

Die widersprechenden Angaben in dem Verhalten des Dextrins erklären sich aus dem Umstande, dass bei den früheren Versuchen nur selten ein vollkommen reines Dextrin verwendet wurde. Um dieses zu bereiten, kocht man Stärke so lange mit verdünnter Schwefelsäure, bis die Flüssigkeit durch Jodlösung nicht mehr gefärbt wird. Man neutralisirt dann die freie Schwefelsäure und zerstört den gebildeten Zucker durch Gährung mit Bierhefe. Die filtrirte Flüssigkeit wird nach beendigter Gährung eingedampft und der Rückstand wiederholt mit siedendem, absolutem Alkohol behandelt. So erhält man reines, stärkefreies Dextrin als eine gummiartige, sehr hygroskopische und in Wasser sehr leicht lösliche Substanz. Die Lösung des Dextrins wird durch *basisch-essigsaures Blei* nicht gefällt und färbt sich mit *Jod* nicht blau. Sie reducirt nicht die alkoholische *Kupfer*lösung. Das Drehungsvermögen des Dextrins ist nahezu *drei Mal* so gross als das des Traubenzuckers. Daraus erklären sich die abweichenden Eigenschaften der *Maltose* (vrgl. Forts. von Gmelin's Hndb. VII, 770), welche man unpassenderweise als eine vom Traubenzucker verschiedene Zuckerart aufgestellt hat und die nur ein Gemenge von Traubenzucker und Dextrin ist.

Beim Kochen mit verd. *Schwefelsäure* geht Dextrin *sehr langsam* in Traubenzucker über. Man muss es im zugeschmolzenen

Rohr 4 Stunden lang auf 108° (im Kochsalzbade) erhitzen, um es vollständig umzuwandeln. — *Diastase* ist ohne Wirkung auf Dextrin. Da nach Behauptung *Payen's* (Ann. chim. phys. [4] 4.) die Gegenwart von Traubenzucker die Wirkung der Diastase auf Dextrin hemmt, so hat der Verf. seine Versuche mit reinem Material wiederholt und dieselben Resultate erhalten. — *Bierhefe* wirkt nicht auf Dextrin. Versetzt man aber ein Gemenge beider mit Malzauszug, so gährt ein Theil des Dextrins. Die Gährung wird aber nicht, wie Payen meint, durch die Diastase des Malzes bewirkt, denn ein zum Sieden erhitzter Malzauszug verhält sich ganz ebenso.

Lässt man Diastase auf Stärke einwirken, so entsteht, so lange noch Stärke in der Lösung vorhanden ist, durch Jodlösung die bekannte blaue Färbung. Später aber färbt sich die Flüssigkeit durch Jodlösung rein *roth* und zuletzt gar nicht mehr. Wahrscheinlich geht daher die Stärke zunächst in isomere Modifikationen über.

Nach Mulder soll sich Stärkekleister beim Erhitzen auf 160—180° sehr rasch in Dextrin und dann in Traubenzucker umwandeln. Als der Verf. 0,3 Gr. Stärke mit 3 CC. Wasser eine Stunde lang auf 160—180° erhitzte, hatte sich der Röhreninhalt gebräunt und roch nach Caramel. Die Flüssigkeit enthielt keine Stärke mehr, sondern Dextrin und Traubenzucker im Verhältniss von 2 Theilen des Ersteren auf 1 Theil des Letzteren. Dennoch wird die Stärke durch Erhitzen mit Wasser auf 170° in derselben Weise gespalten, wie durch Diastase bei 70°, nämlich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Stärke.}}{C_{18}H_{30}O_{15}} + H_2O = \underset{\text{Dextrin.}}{2C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Traubenzucker.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Ueber die Bestimmung der salpetrigen Säure bei Gegenwart von Salpetersäure.

Von *Ch. Tichborne.*

(Chem. News Nr. 304,147.)

Das Verfahren von Feldhaus (Jahresb. für 1862,579) giebt, sobald man bei *niedriger Temperatur* arbeitet, befriedigende Resultate. Genauer ist aber nach dem Verf. das Titriren mit doppeltchromsauren Kalium. Hat man z. B. ein käufliches salpetrigsaures Kalium zu analysiren, so bestimmt man zunächst in 2 Gr. durch Titriren mit Normal-Schwefelsäure den Gehalt an kohlensaurem

Salz. Um hierbei den Sättigungspunkt genau zu bestimmen, prüft man anfangs mit Lackmus, dann lässt man nach jedem Zusatz von Schwefelsäure, einen Tropfen der Flüssigkeit in mit Jodkalium versetzten Stärkekleister fallen. Zieht dieser Tropfen eine blaue Linie nach sich, so ist bereits schon etwas salpetrigsaures Salz zersört. In derselben Flüssigkeit kann nun die salpetrige Säure bestimmt werden. Man löst zu diesem Zweck auf je 2 Gr. des salpetrigsauren Salzes 3 Gr. doppelt chromsaures Kalium in wenig Wasser, bringt die Lösung in ein Glas mit eingeriebenem Stöpsel, fügt überschüssige Schwefelsäure hinzu und kühlt das Gefäss in einem Kältegemisch (Glaubersalz und Salzsäure) ab. Dann giesst man, ohne umzurühren, die ebenfalls abgekühlte Lösung des salpetrigsauren Salzes hinzu, verstöpselt das Gefäss, schüttelt um und lässt die Flüssigkeit allmälig die Zimmertemperatur annehmen. Nach $\frac{1}{2}$—1 Stunde ist die Reduktion beendet, und das gebildete Chromoxyd kann durch Fällen mit Ammoniak quantitativ bestimmt werden [1]. Es ist aber nothwendig, die Flüssigkeit vorher mit *Kali* nahezu zu neutralisiren und dann in der Siedehitze mit Ammoniak zu fällen, weil durch Ammoniak allein, wegen der überschüssigen Chromsäure, ein brauner Niederschlag (chromsaures Chromoxyd?) herausfällt, der durch Ammoniak nicht zerlegt wird. Bei genauen Bestimmungen muss das Chromoxyd wieder gelöst und gefällt werden, da es sehr hartnäckig Kalisalze zurückhält.

Eine andere indirekte Methode zur Bestimmung der salpetrigen Säure ist folgende. Man glüht in einem Platintiegel ein inniges Gemenge des Salzes mit Salmiak. Da salpetrige und salpetersaure Salze hierbei in Chlormetalle übergehen, so lässt sich aus dem Gewicht des Rückstandes der Gehalt an Beiden berechnen. Enthielt die Probe noch kohlensaures Salz, so braucht man nur den Glührückstand in Wasser zu lösen und den Gehalt an Chlor durch Titriren mit Silberlösung zu bestimmen.

Beiträge zur analystischen Chemie.

Von *Franz Stolba.*

(Journ. f. pr. Ch. 96,172.)

1. *Zur Scheidung der Magnesia von Kali und Natron.* Die Unlöslichkeit des Kieselfluorkaliums in weingeistigen Flüssigkeiten gestattet es in Magnesiasalzlösungen selbst kleine Quantitäten von Kali mit Genauigkeit zu bestimmen. Man fügt

[1]) Titriren der überschüssigen Chromsäure mit Eisenlösung wäre hier wohl einfacher.

Kieselflusssäure, darauf starken Alkohol hinzu, lässt absetzen, filtrirt, wäscht mit Weingeist aus und bestimmt das Kieselfluorkalium nach der vom Verf. früher angegebenen Methode durch Titriren mit Normalkalilauge. Beim Chlormagnesium und der salpetersauren Magnesia, die in Alkohol löslich sind, kann man sofort das gleiche Volumen oder mehr starken Alkohols zusetzen; enthält die Lösung aber schwefelsaure Magnesia, so muss man beim Zusetzen des Alkohols sehr vorsichtig sein, damit diese nicht mit ausgeschieden wird. Soll die Magnesia in derselben Flüssigkeit noch bestimmt werden, so wird aus dem weingeistigen Filtrat zunächst die Kieselflusssäure mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Kali gefällt, der Niederschlag nach dem Absetzen abfiltrirt, mit einer Mischung von gleichen Volumen starken Weingeistes und Wasser ausgewaschen und aus dem Filtrat die Magnesia, wie gewöhnlich, als phosphorsaure Ammon-Magnesia gefällt.

Bei der Scheidung des Natrons von der Magnesia ist es viel weniger gleichgültig, welche Säure vorhanden ist, da das Kieselfluornatrium leichter löslich ist und deshalb mehr Alkohol hinzugesetzt werden muss. Kleine Mengen von Natron lassen sich neben schwefelsaurer Magnesia nicht mehr bestimmen, wohl aber neben Chlormagnesium und salpetersaurer Magnesia, nur muss man dann die Flüssigkeit mit dem doppelten Volumen starken Alkohols versetzen und darf nicht eher filtriren, bis der Niederschlag sich gut abgesetzt hat.

Sind beide Alkalien vorhanden, so müssen die gemeinschaftlich ausgefällten Kieselfluormetalle nach dem Trocknen in Chloride übergeführt werden. Dies geschieht am besten durch inniges Mischen mit Salmiakpulver und vorsichtiges Erhitzen im Platintiegel, so lange als sich noch Dämpfe bilden. Das Filtrum wird mit etwas Salmiakpulver bestreut und bei möglichst niedriger Temperatur verascht. Sowohl diese Asche wie der Inhalt des Platintiegels werden darauf mit Wasser ausgelaugt und die Chloralkalien auf gewöhnliche Weise getrennt.

Sollten die Magnesiasalze freie Säuren oder Ammoniaksalze enthalten, so müssen diese durch Glühen vorher beseitigt werden, da sie sonst Verluste verursachen.

2. *Zur massanalytischen Bestimmung der Kieselsäure.* Um in Wasserglaslösungen die Kieselsäure quantitativ zu bestimmen, führt der Verf. sie zunächst in Kieselfluorkalium über und bestimmt dieses nach der früher beschriebenen Methode durch Titriren mit Normalkalilösung. Die abgewogene Wasserglaslösung wird mit etwa dem 10fachen Volum Wasser verdünnt, mit einigen Tropfen Lackmustinktur versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Darauf setzt man eine saure Fluorkaliumlösung zu, welche mindestens 8mal so

viel Fluorkalium enthält, als man Kieselsäure zu vermuthen Grund hat, fügt das gleiche Volumen starken Alkohols hinzu, lässt absetzen, filtrirt und wäscht mit einem Gemisch gleicher Vol. Alkohol und Wasser. — Die Fluorkaliumlösung bereitet man durch Auflösen eines bekannten Gewichtes Fluorkalium in etwa der zehnfachen Menge Wasser, fügt etwas Lackmustinctur hinzu, säuert mit Essigsäure an und setzt ein gleiches Volumen Weingeist zu, wodurch sich nach einiger Zeit etwas Kieselfluorkalium absetzt, das durch ein Filtrum aus schwedischem Papier abfiltrirt wird. Zum Aufbewahren dieser Lösung wendet der Verf. Glasgefässe an, die innen mit einer Schicht von Paraffin gut überzogen sind. Es ist zweckmässig auch das Becherglas, in welchem die Fällung vorgenommen wird und den Trichter innen mit Paraffin zu überziehen und das Filtrum vorher mit der Fluorkaliumlösung zu benetzen, mit Essigsäure anzusäuern und nach einiger Einwirkung mit heissem Wasser auszusüssen, da sonst ein Theil der Kieselerde des Filtrums in Kieselfluor übergeführt werden könnte.

Ueber die Umwandlung der Pikrinsäure in Pikraminsäure und über die Nachweisung des Traubenzuckers.

Von *C. D. Braun* [1]).

Erhitzt man eine Lösung von Pikrinsäure mit Ferrocyankaliumlösung, so trübt sich die Flüssigkeit anfangs von niederfallendem pikrinsaurem Kali, klärt sich aber wieder rasch auf, sobald man etwas Ammoniakflüssigkeit einfliessen lässt. Bei weiterem Kochen entsteht dann eine tief roth gefärbte Flüssigkeit, herrührend von gebildeter Pikraminsäure. Stellt man in gleicher Weise den Versuch mit Ferricyankaliumlösung an, so findet, wie vorauszusehen ist, keine Reduction statt, die gelb gefärbte Flüssigkeit ändert kaum ihre Farbe. Es würde diess Verhalten des Ferrocyankaliums zu Pikrinsäure ein Mittel abgeben können, um in gewissen Fällen Ferrocyan- von Ferricyanwasserstoffsäure zu unterscheiden, sofern man eben die gewöhnlichen Reagentien nicht anwenden könnte. — In noch viel höherem Grade wie Ferrocyankalium wirkt eine alkalische Traubenzuckerlösung auf Pikrinsäure ein und erzeugt selbst bei mässig concentrirten Lösungen eine intensiv blutroth gefärbte Flüssigkeit. Erwärmt

---

[1]) Vom Verfasser eingesandter Separatabdruck aus der Zeitschr. f. analyt. Ch. 4. Jahrg. (Auszug.)

man Traubenzuckerlösung mit Kali- oder Natronlauge, mit Baryt- oder Kalkwasser, oder endlich mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, so erhält man (in nicht sehr concentrirten Lösungen) eine citronengelb gefärbte Flüssigkeit, die ihre Farbe beim Eintropfen von Pikrinsäurelösung und bei erneuertem Erhitzen bis zum Kochen in tief Blutroth verwandelt. Von den genannten basischen Agentien wirkt Natron oder Kalilauge am kräftigsten, mittelst Ammoniak konnte d. Verf. die Reduction der Pikrinsäure durch Traubenzucker nicht vermitteln.

Der bei der Einwirkung von Ferrocyankalium stattfindende Process ist: $\text{Ɛ}_6H_3X_2N\text{Θ}_2.\text{Θ} + 6K_4Fe_2Cy_6 + 3H_2\text{Θ} = \text{Ɛ}_6H_4KX_2N.\text{Θ} + 6K_3Fe_2Cy_6 + 5KH\text{Θ}$ [1]).

Ob sich hierauf eine brauchbare Methode zur Darstellung der Säure oder wohl auch des Ferrocyankaliums gründen lässt, werden d. Verf. weiteren Versuche ergeben.

Für den praktischen Chemiker ergiebt sich aus dem Verhalten des Traubenzuckers zu Pikrinsäure eine recht brauchbare Reaction zur Nachweisung der Glucose. Die Pikrinsäurelösung bereitet man hierbei am besten von der Concentration, wie d. Verf. dieselbe zur Nachweisung von Blausäure benutze, so dass auf 1 Thl. Säure 250 Thle. Wasser kommen. Man verfährt bei der Prüfung zweckmässig in der Weise, dass man in die mit etwas Natronlauge versetzte Traubenzuckerlösung, nachdem sie auf etwa 90° C. erhitzt worden ist, ein Paar Tropfen der Pikrinsäurelösung giebt und dann zum Kochen erhitzt. War die Traubenzuckerlösung nur einigermaassen concentrirt, so erhält man jetzt eine intensiv blutroth gefärbte Flüssigkeit, während die Farbe in verdünnten Traubenzuckerlösungen tief roth erscheint. D. Verf. hatte verschiedene Male Gelegenheit den Harn von an Diabetes mellitus Leidenden zu prüfen und erhielt unter Anwendung obiger Reaction eine sehr stark roth gefärbte Flüssigkeit. Wie Traubenzucker zeigt auch Fruchtzucker und Milchzucker die schöne Reaction, nicht aber Rohrzucker und Mannit.

Ueber die Dichtigkeit des Ozons.

Von *J. L. Soret.*

(Compt. rend. 61,941.)

Weil das Ozon stets mit einem grossen Ueberschuss an inaktivem Sauerstoff gemengt erhalten wird, andrerseits aber KI, AsO_3

---

[1]) $X = NO_2$.

u. s. w. das Ozon ohne Volumenänderung zerstören, so liess sich die Dichte des Ozons bis jetzt nach den gewöhnlichen Methoden nicht bestimmen. Der Versuch liesse sich nur durch ein Reagenz ausführen, welches nur das Ozon und zwar ohne Zersetzung löst. Nach Osann soll sich eine alkalische Bleioxydlösung so verhalten und in der That fand der Verf. dieses Verhalten bestätigt. Die Beobachtungen fielen aber nicht übereinstimmend aus, weil, wie der Verf. bereits früher beobachtet hatte, Kali das Ozon zerstört. Befriedigende Resultate erhielt der Verf. erst durch Anwendung des *Terpentinöls* und *Zimmtöls*. — Das Terpentinöl absorbirt das Ozon vollständig und bildet dicke Nebel, Zimmtöl wirkt ähnlich, nur schwächer. Behandelt man nun (elektrolytisch dargestelltes) Ozon mit Terpentinöl, so wird durch die Volumveränderung der Gesammtgehalt an aktivem Sauerstoff bestimmt. Eine andere Portion desselben Ozons behandelt man mit Jodkalium und erfährt dadurch die Menge des davon absorbirten Sauerstoffes. Das Verhältniss beider Atome deutet die Condensation des aktiven Sauerstoffs an. Um die Tension der Terpentinöldämpfe bei diesen Versuchen in Rechnung zu bringen, fing der Verf. das Ozon in zwei langhalsigen kalibrirten Kolben, von 230 Cc. Inhalt über Wasser auf. In dem einen Kolben wurde das Ozon durch Terpentinöl absorbirt, im andern durch Erhitzen zerstört. Nach dem Ablesen wurden in den zweiten Kolben Terpentinöl eingeführt und die Volumänderung bestimmt. Durch diese Versuche fand der Verf., dass das vom Terpentinöl, oder Zimmtöl absorbirte Gasvolumen genau doppelt so gross ist, wie die Volumenvermehrung des erhitzten Ozons oder die dem ausgeschiedenen Jod entsprechende Menge Sauerstoff beträgt. *Die Dichte des Ozons ist demnach anderthalbmal so gross wie die des Sauerstoffs.* Die früher ausgesprochene Ansicht des Verf.'s Ozon sei O_3 condensirt auf 2 Vol. findet sich bestätigt. Durch Diffusionsversuche will der Verf. sein Resultat noch weiter prüfen.

Zur Erkennung des Kohlenoxyd's im Blute.

Von *W. Kühne.*

(Virchow's Archiv 34, 244.)

Der Verf. prüfte die von Eulenberg jüngst angegebene Methode des Nachweises von CO im Blute, die darauf beruht, dass ein Luft- oder Sauerstoffstrom CO aus dem damit imprägnirten Blut wieder austreiben soll. Er fand dieselbe *nicht* bestätigt. Mit CO gesättigtes und dadurch so characteristisch gefärbtes Blut erleidet weder durch Schütteln mit O noch durch Durchleiten von

Luft Farbenveränderung, die durchgegangene Luft zeigte, beim zum Entfernen des HS nothwendigen Vorlegen eines mit Bleiacetat gefüllten Rohrs, keine Spur einer Einwirkung auf Palladiumchloridlösung, aus der sonst durch die geringsten Mengen von CO schwarzes Palladium niedergeschlagen wird. Das Blut selbst zeigte nachher vor den Spectralapparat gebracht die für CO haltiges Hämoglobin characteristische Verschiebung des der Frauenhoferschen Linie D zunächst liegenden Absorbtionsstreifens im Spectrum nach dem violetten Theile hin, und bildete auf Zusatz von Aetznatron eine helle wenig rothe Masse, eine für CO haltiges Blut ebenfalls characteristische Reaction. Eulenberg's Versuche haben nach dem Verf. desshalb ein unrichtiges Resultat ergeben, weil beim Zuführen von bedeutenden Quantitäten von CO zum Blute nicht bloss das Hämoglobin seines O beraubt, sondern auch vom Blutwasser CO seinem Absorptionscoëfficienten entsprechend, verschluckt wird, und dass dieser durch Wasser absorbirte Antheil allerdings durch O wieder ausgetrieben wird.

Ueber das Vorkommen von Niob in einem Zinnerz von Montebras (Creuse).

Von *H. Caron.*

(Compt. rend. 61,1064.)

Dieses Mineral ist Zinnoxyd, welches Eisen, Mangan u. s. w., und eine ansehnliche Menge *Tantal* und *Niob* enthält. Zur Gewinnung des Niobs, wird das von der Gangart befreite Mineral fein pulverisirt geschlämmt und mit 0,25 seines Gewichtes an Kohle und 0,15 seines Gewichtes an trockner Soda in einem hessischen Tiegel zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse giesst man in einen eisernen Mörser aus. Nach dem Erkalten hat man einen Zinnregulus und darüber eine Schlacke, die alles Niob enthält. Die Schlacke wird pulverisirt und mit Salzsäure behandelt, welche die überschüssige Soda und einen Theil des nicht oxydirten Zinns löst. Der Rückstand löst sich leicht in einem Gemenge von Flusssäure und Schwefelsäure. Die Lösung wird verdünnt, filtrirt und zur Verjagung der Kieselerde eingedampft. Kocht man jetzt die Flüssigkeit mit einer grossen Menge Wasser, so wird alle Niobsäure gefällt. Durch Behandeln mit Schwefelammonium entzieht man ihr das beigemengte Zinn und vielleicht auch Wolfram, durch verdünnte Salzsäure Eisen und Mangan.

Nach einem andern Verfahren glüht man das pulverisirte Mineral nur mit $^1/_4$ seines Gewichtes Kohle längere Zeit. Man

zieht dann durch kochende Salzsäure das Zinn u. s. w. aus und glüht den getrockneten Rückstand im Chlorstrome. Die flüchtigen Chloride liefern beim Behandeln mit durch HCl angesäuertem Wasser Niobsäure, die man nur noch mit Schwefelammonium zu behandeln braucht, um sie völlig rein zu erhalten.

Beim Glühen eines Gemenges von Niobsäure und Kohle im Chlorstrome, erhielt der Verf. ausser dem bekannten weissen und gelben Chlorid, noch ein *orangefarbenes* Chlorid, das schmelzbar und flüchtig und wahrscheinlich Wolframchlorid war, und ein *braunes*, schmelzbares, flüchtiges Chlorid, welches sich nur gegen das Ende der Operation und unter besonderen Umständen bildet. Behandelt man dieses Letztere mit Wasser, so erhält man ein Oxyd das beim Glühen mit Kohle und Chlor wieder dies gewöhnliche weisse und das gelbe Niobchlorid liefert.

Leitet man Chlor über unvollständig reducirte Wolramsäure, so erhält man drei Chloride, die den Niobchloriden sehr ähnlich sind, aber sich durch ihre Löslichkeit in Ammoniak von Letzterem unterscheiden.

Durch Darstellung des Fluorkalium-Doppelsalzes, nach Marignac, konnte der Verf. im obigen Mineral auch die Gegenwart des Tantals nachweisen. Der Gehalt an Niob- und Tantalsäure im Mineral schwankt zwischen 2 – 3%, in einzelnen Stücken wurden aber bis zu 5% gefunden.

Ueber das Blattgrün.

Von *E. Fremy.*

(Compt. rend. 61,188.)

Wie der Verf. früher (Jahresb. 1860, 533) beobachtet hatte, wird das Blattgrün durch Aether und Salzsäure in einen *gelben* Farbstoff (*Phylloxanthin*) und in einen *blauen* (Phyllocyanin) gespalten. Fast alle Säuren bewirken dieselbe Spaltung, doch konnten die beiden Produkte nicht isolirt werden. Versuche durch Anwendung von Geweben eine Zerlegung des Blattgrüns zu bewirken, blieben erfolglos.

Schüttelt man eine alkoholische Lösung von Blattgrün mit *Magnesia*, oder besser mit *Thonerdehydrat*, so entsteht ein grüner Thonerdelack, während Fett und eine gelbe Substanz im Alkohol gelöst bleiben. Der Thonerdelack giebt schon an kochenden Alkohol den grünen, nunmehr reinen, Farbstoff ab. — *Kali* und *Natron* zerlegen in der Siedhitze das Blattgrün, wie die Säuren, verseifen aber gleichzeitig das Fett. — Ebenso wirken *Kalk* und noch besser *Barythydrat.*

Kocht man Blattgrün mit Barythydrat, so scheidet sich das indifferente und in Wasser unlösliche Phylloxanthin, neben *phyllocyaninsaurem Baryt* aus. Durch Alkohol wird das *Phylloxanthin* gelöst und kann aus dieser Lösung krystallisirt erhalten werden. Es bildet entweder gelbe Blätter, oder röthliche, dem doppelt-chromsauren Kali ähnliche Prismen. Es löst sich in Aether und besitzt ein Färbevermögen, fast wie Chromsäure. Durch concentrirte Schwefelsäure nimmt es eine prachtvolle blaue Farbe an und unterscheidet sich dadurch vom gewöhnlichen Blüthengelb, welches durch dieses Regenz geröthet wird.

Durch Zerlegen des *phyllocyaninsauren Baryts* mit Schwefelsäure wird die freie Säure gewonnen. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether mit Olivenfarbe löslich. Alle ihre Salze sind braun oder grün. Nur ihre Alkalisalze lösen sich in Wasser. Die Säure löst sich in Salzsäure und Schwefelsäure mit, je nach der Concentration, grüner, rother, violetter oder schön blauer Farbe.

Ueber die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf Eiweisskörper.

Von *Gius. Giannuzzi.*

(Arch. für patholog. Anat. 34,443.)

Das angewandte Wasserstoffsuperoxyd war nach der Methode von A. Schmidt und Assmuth bereitet worden, indem 1 Drachme fein pulverisirtes BaO_2 mit 1 Liter Wasser übergossen wurde, nach 24 Stunden durch die Flüssigkeit 3—4 Stunden lang ein Strom Kohlensäure durchgeleitet und rasch filtrirt wurde. Das Filtrat wurde mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, nochmals filtrirt und sauer aufgehoben. Die Prüfung auf HO_2 geschah in bekannter Weise mit Indigo und sehr verdünnter Eisenvitriollösung. Wie der Verf. fand, wurde der Indigo auch entfärbt, wenn man *Eisenchlorid* und HO_2 hinzufügte. — Von Blut völlig befreite *Muskeln* zersetzten das HO_2 sehr leicht. Froschmuskeln, die 1 Stunde lang auf 55° erwärmt waren, verloren auffallend an zersetzender Fähigkeit, sie büssten dieselbe gänzlich erst beim Erwärmen auf 60° ein. Dasselbe findet statt nach 2—3stündigem Liegen in schwachen Lösungen von Kalisalzen. — *Myosin* verhält sich gegen HO_2 genau wie die Muskeln. — *Syntonin* wirkt kaum auf HO_2. Es scheint dies Kühne's Ansicht zu bestätigen, dass das Syntonin gar nicht im Muskel existirt, sondern erst aus dem Myosin derselben durch Säuren entsteht. — Globulinfreies *Albumin* zersetzt HO_2 viel schwächer als das unreine Eiereiweiss. Ge-

ronnenes Albumin ist ohne alle Wirkung. — Reines *Fibrin* zersetzt das HO_2 sehr energisch, sowohl in neutraler, wie in schwach saurer Lösung. Durch 1stündiges Erhitzen in Wasser auf 72° geht diese Eigenschaft verloren. Den Beobachtungen A. Schmidt's entgegen, findet der Verf., dass Albumin und Fibrin schwach alkalisches HO_2 nicht zersetzen. Alkalische Lösungen von HO_2 zersetzen sich von selbst sehr leicht. Für das *Fibrinozen* wurden aber die Versuche Schmidt's bestätigt gefunden. — Bei der *fibrinoplastischen Substanz* fielen die Versuche verschieden aus, je nach dem Materiale. *Blutserum* zersetzt HO_2 sehr rasch. Versetzt man HO_2 mit etwas Natron und Serum, so ist die Zersetzung bald beendet. Zusatz von Fibrin oder Serum bewirkt keine neue Zersetzung, wohl aber ein Zusatz von Alkali. Der Verf. vermuthet daher, dass die wirksamen Bestandtheile des Serums sich mit Natron verbinden oder davon zerstört werden, und dass desswegen die Zersetzung des HO_2 in alkalischer Lösung nicht zu Stande kommt. Daraus erklärt sich auch, dass wenn man Serum mit einigen Tropfen Natron versetzt und sehr wenig davon in HO_2 giesst, eine sehr heftige Gasentwickelung eintritt, die fast sogleich wieder verschwindet. Nach einer halben Stunde ist das Serum gänzlich wirkungslos gegen HO_2 geworden und also zerstört.

Ueber das Menyanthin von Dr. *Aug. Kromayer*. Zur Darstellung des Menyanthin's benutzt der Verf. die Eigenschaft desselben von der Kohle aufgenommen zu werden. Der trockne Bitterklee wird mit so viel Wasser, dass derselbe eben davon bedeckt ist, erhitzt, scharf ausgepresst und mit der Pressflüssigkeit noch zweimal gleich grosse Mengen von Bitterklee ausgezogen. Der wässrige Auszug wird dann bei 60—70° auf $^2/_3$ seines Volumens eingedunstet und bei derselben Temperatur mit gekörnter Knochenkohle behandelt, bis völlige Entbitterung der Flüssigkeit erzielt ist. Die Kohle wird mit kaltem Wasser ausgewaschen, zweimal hintereinander mit Weingeist ausgekocht, von dem Filtrat der Weingeist abdestillirt und der Rückstand mit Aether, Gerbsäure u. s. w. wie früher (Jahresber. f. 1861, 749) angegeben, weiter behandelt. Die Eigenschaften des Menyanthin's sind früher beschrieben. Die Analyse ergab die Formel $C_{30}H_{48}O_{15}$.

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure spaltet sich das Menyanthin in Traubenzucker, den der Verf. rein und krystallisirt erhielt, und in ein ätherisches Oel *Menyanthol*. Letzteres geht bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure mit den Wasserdämpfen in bräunlich gelben Oeltröpfchen über und lässt sich durch Schütteln mit Aether, Verdunsten des Aethers und Rectification farblos erhalten. Der Verf. glaubt dass das Menyanthol nach der Formel C_8H_8O zusammengesetzt sei. Die bei der Analyse gefundenen Zahlen weichen freilich um mehr als 1 Proc. im Kohlenstoff und Wasserstoffgehalt von den berechneten ab, aber die nach der Gleichung

$$C_{30}H_{48}O_{15} = C_6H_{12}O_6 + 3C_8H_8O + 6H_2O$$

berechnete Menge Zucker stimmt annähernd mit der gefundenen überein. Das Menyanthol ist ein farbloses Oel von angenehmen, bittermandelölartigem Geruch und brennendem Geschmack. Es erstarrt schon nach wenigen Tagen zu einer weissen Krystallmasse, die aus einer schmelz- und sublimirbaren, in heissem Wasser löslichen Säure bestehen. Die wässrige Lösung dieser Säure wird durch Bleisalze nicht gefällt, giebt aber mit Eisenchlorid einen bräunlichen Niederschlag und mit Baryt gesättigt, ein leicht lösliches, in Warzen krystallisirendes Barytsalz. Schmelzendes Kalihydrat liefert dieselbe Säure. Das Menyanthol reagirt sauer und reducirt Silberlösung. (Archiv d. Pharmac. 124, 87.)

Prof. H. Ludwig macht hierzu folgende theoretische Bemerkung: „Die Formel $C_{16}H_8O_2$ lässt sich schreiben $C_{14}H_5(C_2H_3)O_2$ d. i. *metylirtes Bittermandelöl*. Da das Methyl mit Wasserstoff verbunden *Sumpfgas* darstellt und Menyantes trifoliata eine *Sumpfpflanze* ist, so hätten wir am Menyanthin das Glycosid eines *versumpften Bittermandelöls*. Im Amygdalin ist statt des Methyls Cyanwasserstoff mit Bittermandelöl und Krümelzucker gepaart vorhanden."

Ueber das Blattgrün von *E. Filhol*. Die von *Fremy* beobachtete Spaltung des Chlorophylls ist nur das Produkt einer tieferen Zersetzung. Giesst man nämlich in eine alkoholische Lösung von Blattgrün 4—5 Tropfen HCl, so wird eine *braune* Substanz gefällt, während das Filtrat *gelb* abläuft. Fügt man zum Filtrat eine grössere Menge HCl, so färbt es sich fast so *dunkelgrün* wie die ursprüngliche Lösung. Da organische Säuren nur die erste, aber nicht auch die zweite Spaltung des Blattgrüns bewirken, eignen sie sich vortrefflich zur Abscheidung der zunächst entstehenden braunen und gelben Substanz. Befreit man diese beiden Letzteren von allen Säuren und löst sie dann in Aether, so wird beim Zusammenbringen der beiden Lösungen die Farbe des Blattgrüns nicht wieder regenerirt.

Aus den zwei auf einander folgenden Zersetzungen des Blattgrüns gehen 4 Körper hervor: ein *brauner*, fester, in Alkohol unlöslicher; ein *gelber* (1), in Alkohol löslicher; ein *blauer*, durch die Einwirkung von überschüssiger HCl auf die zuerst gebildet isolirte Substanz; ein *gelber* (2), der durch Aether aus der grünen Flüssigkeit ausgezogen werden kann, welche beim Vermischen der gelben Substanz (?) mit viel HCl entsteht.

Die *braune* Substanz ist amorph, in Wasser unlöslich, löslich in Aether. Conc. HCl färbt sie dunkel blaugrün, ohne sie ganz zu lösen. In conc. Kalilauge löst sie sich fast gar nicht, dampft man sie damit zur Trockne ab, so färbt sie sich zuletzt blaugrau. Sie ist sehr stickstoffreich.

Die *gelbe* Substanz (1) ist dem Xanthin der gelben Blüthen ähnlich, unterscheidet sich aber davon durch die Abwesenheit des Stickstoffs. Wie Letzteres spaltet sie sich durch conc. HCl in einen schön blauen und einen gelben Körper (2). Mit conc. Schwefelsäure färbt sie sich, wie das Xanthin, blau. Dasjenige Blüthengelb, welches sich mit conc. Schwefelsäure roth färbt, ist kein Xanthin. (Compt. rend. 61,371.)

Ueber die Löslichkeit einiger Salze in wässrigem Weingeist. Von *A. Gerardin*. Bezeichnet D = das spec. Gew. des Weingeistes, S = die Menge des von 100 Grm. Weingeist gelösten Salzes, t = die Temperatur, so ist:

D	S	
	KCl	BaCl
Wasser	28,5+0,29.t	30,6+0,271.t
0,9904	23,2+0,27.t	25,1+0,246.t
0,9848	19,9+0,255.t	21,6+0,225.t
0,9793	15,7+0,233.t	17,3+0,206.t
0,9726	11,9+0,205.t	13,0+0,181.t
0,9573	7,1+0,162.t	8,18+0,139.t
0,9390	4,2+0,125.t	5,11+0,105.t
0,8967	1,89+0,061.t	2,38+0,051.t

Beim *Chlorbaryum* wurden nur übereinstimmende Zahlen erhalten, wenn das Salz erst 8 Tage lang mit *dem* Alkohol in Berührung blieb, in welchem die Löslichkeit des Salzes bestimmt werden sollte. Es wurde dann der Alkohol abgegossen und durch frischen, von derselben Stärke, ersetzt. Offenbar entzieht nämlich der Alkohol dem Chlorbaryum einen Theil des Krystallwassers, wird dadurch schwächer und vermag daher um so mehr zu lösen, je grösser die in Arbeit gewonnene Menge Chlorbaryum ist.

Aus einigen mit *Kochsalz, salpetersaurem Blei, schwefelsaurem Kalium und Salmiak, chlorsaurem Kalium* und *Salpeter* angestellten Versuchen, zieht der Verf. folgende Schlüsse:

1. Alle in Alkohol unlöslichen, aber in Wasser löslichen Salze, zeigen bei einer constanten Temperatur in Gemengen von Weingeist und Wasser eine um so geringere Löslichkeit, je kleiner die in dem Gemenge enthaltene Menge Wasser ist.

2. Die Löslichkeit ist stets geringer als dem im Gemenge enthaltenen Wasser entsprechen würde.

D.	S (bei 18°/o		
	KJ	SrCl	$C_2H_3NaO_2$
Wasser	142,3	52,4	
0,9904	130,5	49,8	38,0
0,9851	119,4	47,0	35,9
0,9726	100,1	39,6	29,8
0,9665	89,9	35,9	27,5
0,9528	76,9	30,4	23,5
0,9390	66,4	26,8	20,4
0,9088	48,2	19,2	14,6
0,8464	11,4	4,9	3,9
0,8322	6,2	3,2	2,1

Beim *Chlorstrontium und essigsaurem Natrium* gilt das oben vom Chlorbaryum Gesagte. — Trägt man diese Bestimmungen graphisch auf, so ergiebt sich, dass *Jodkalium*, *Chlorstrontium und essigsaures Natrium* in wasserfreiem Weingeist *unlöslich* sind. (Ann. Chim. phys, [4] 5, 129.)

Sachverzeichniss.

Verfasserverzeichniss.

Druckfehlerverzeichniss.

S. 52 Z. 1 v. o. lies demnach statt dennoch
— 59 — 2 v. u. — Aceton's — Aether's
— 69 — 7 v. u. — $N_2 \left\{ \begin{matrix} CO \\ C_3O_3 \\ H_2 \end{matrix} \right.$ u. $\left. \begin{matrix} C_3O_3 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$ statt $N_2 \left\{ \begin{matrix} CO \\ C_2O_3 \\ H_2 \end{matrix} \right.$ u. $\left. \begin{matrix} C_2O_3 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_2$
— 81 — 12 v. o. — bei 115° siedet und statt bei 115° und
— 88 — 6 v. o. — AsO_3 statt As_2O_5
— 123 — 8 v. u. — $C_{16}H_{19}Ca_2NO_5$ statt $C_{16}H_{19}Ca_2NO_4$
— 139 — 7 v. u. — darauf statt darin
— 158 — 13 v. o. — $2C_7H_6O_2$ statt $C_7H_4O_2$
— — — 14 v. o. — $C_7H_6O_2$ statt $C_7H_4O_2$
— 168 — 13 v. o. — C_2H_4Cl statt C_2H_5Cl
— 171 — 7 v. o. — Benzoyl-Acetylanhydrid statt Benzol-Acetylanhydrid
—173—175 Z. 7 v. o. liess Alk_2SO_4 statt $AlkSO_4$
— 180 — 18 v. u. — nicht allein nicht statt nicht allein
— 182 — 3 v. u. — Chlorbenzoyl statt Chlorbenzoyl (Fig. 17)
— 183 — 19 v. o. — Oxyphensäure statt Oxyphonsäure
— 361 — 15 v. o. — $C_8H_{10}S$ statt $C_8N_{10}S$
— 415 — 23,25,28 v. o. lies O_3 statt O_2
— 423 — 3 v. u. — löst. Na löst sich statt löst. sich
— 430 — 8 v. o. — $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ Cl \end{matrix} \right\}$ statt $\left. \begin{matrix} C_6H_5 \\ SO \\ Cl \end{matrix} \right\}$
— 430 — 11 v. u. — weder statt oder
— 439 — 8 (2. in Weber's Abh.) lies 5-fach Chlorphosphor statt 3fach Chlorphosphor
— — — 9 v. o. — 3-fach Chorantimon statt 5fach Chlorantimon
— 441 — 3 v. o. — $N_2 \left\{ \begin{matrix} C_2S_2 \\ C_{14}H_7.C_6H_5 \\ H_2 \end{matrix} \right.$ statt $N_2 \left\{ \begin{matrix} C_2S_2 \\ C_{14}H_9.C_{14}H_5O_2 \\ H_2 \end{matrix} \right.$
— 446 — 6 v. u. — Kühler statt Kupfer
— 456 — 3,7 v. u. — N_4 statt N_2
— — — 3 v. u. — $C_8H_{10}N_4O_2.CH_3J+J_2$ statt $C_8H_{10}N_4O_2.C_2H_5J+J_2$
— 464 — 18 v. o. — Roscoe statt Boscoe
— 472 — 8 v. u. — 132 statt 130
— 480 — 14 v. u. fehlt (Compt. rend. 60,745).

S. 481	Z. 8 v. u.	lies dennoch statt demnach
— 481	— 11 v. o.	— 3Aq statt 3Ag.
— 535	— 16 v. o.	fehlt (Compt. rend. 60,872).
— 540	— 4 v. o.	lies Wittichen statt Mittichen
— 554	— 18 v. o.	— Aethyl-Amyläther statt Heptylalkohol
— 586	— 2 v. o.	— dennoch statt demnach
— 587	— 14 v. o.	— — — —
— 593	— 3 v. u.	— Bromisatinsaures statt Bromisationsaures
— 619	— 10 v. o.	— $\left.\begin{matrix}\text{Є}H_2\\ \text{Є}H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ statt $\left.\begin{matrix}\text{Є}H_2\\ \text{Є}H_2\end{matrix}\right\}\Theta$
— 681	— 17 v. o.	— eben so statt aber so
— 699	— 12 v. o.	— Rhamnus statt Rhamus
— 718	— 2 v. u.	fehlt S. 855
— 720	— 23 v. o	lies $B(\text{Є}_nH_{2n}+1)_3\Theta_3+B_2\Theta_3=3(B(\text{Є}_nH_{2n}+1)\Theta_2)$
— —	— 41 v. o.	— $4\,B(\text{Є}_n\,H_{2n}+1)\,\Theta_2=B(\text{Є}_n\,H_{2n}+1)_3\,.\,\Theta_3+B_3\,(\text{Є}_n\,H_{2n}+1)\,\Theta_5$
— 728	— 2 v. o.	— meist statt noch
— 729	— 14 v. u.	— Formeln der statt Formeln
— 735	— 4 v. o.	fehlt Aschenbestandtheile (als Ueberschrift)
— 736	— 9 v. o.	lies $3^1/_2$ statt $3^1/_3$

Göttingen,
Druck der Dieterichschen Univ.-Buchdruckerei.
W. Fr. Kaestner.

